



Propriétés physico-chimiques des mousses : études approfondies sur des mousses modèles et études exploratoires sur de nouvelles mousses.

Reine-Marie Guillermic

► To cite this version:

Reine-Marie Guillermic. Propriétés physico-chimiques des mousses : études approfondies sur des mousses modèles et études exploratoires sur de nouvelles mousses.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Rennes 1, 2011. Français. NNT : . tel-00573721

HAL Id: tel-00573721

<https://theses.hal.science/tel-00573721>

Submitted on 4 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Physique

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Reine-Marie Guillermic

préparée à l'unité de recherche UMR 6251
Institut de Physique de Rennes (IPR)
UFR Sciences et Propriétés de la Matière (SPM)

**Propriétés physico-
chimiques des
mousses :
études approfondies
sur des mousses
modèles et
études exploratoires
sur de nouvelles
mousses**

**Thèse soutenue à Rennes
le 25 Janvier 2011**

devant le jury composé de :

François LEQUEUX

Directeur de Recherche - ESPCI / *président*

Laurence RAMOS

Chargée de Recherche - Université Montpellier 2 /
rapporteur

François GRANER

Directeur de Recherche - Institut Curie / *rapporteur*

Wiebke DRENCKHAN

Chargée de Recherche - Université Paris Sud /
examineur

Isabelle CANTAT

Professeur – Université Rennes 1 / *examineur*

Arnaud SAINT-JALMES

Chargé de Recherche - Université Rennes 1 /
directeur de thèse

Remerciements

Avant toute chose je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. Laurence Ramos et François Graner qui ont accepté de rapporter ce manuscrit ainsi que François Lequeux qui a présidé le jury, Wiebke Drenckhan et Isabelle Cantat.

Tous ces résultats n'auraient pu voir le jour sans mon directeur de thèse Arnaud Saint-Jalmes qui m'a encadrée, soutenue et encouragée pendant ces trois années de thèse. Nous avons constamment travaillé ensemble et les discussions riches que nous avons eues ont contribué grandement à accroître mes connaissances scientifiques, ainsi que ma compréhension du monde de la recherche en général. Je le remercie de m'avoir si bien accompagnée et de m'avoir fait confiance.

Les collaborations durant ma thèse ont été nombreuses tant à l'intérieur de l'Institut de Physique de Rennes qu'à l'extérieur de celui-ci. Je tiens à remercier tous ceux avec qui j'ai pu travailler dans le cadre de ces travaux et en particulier : Janine Emile, Benjamin Dollet, Marion Erpelding et Jérôme Crassous de l'IPR, Anniina Salonen du LPS (Orsay), Hervé Caps et Giles Delon de Liège, Damien Baigl et Antoine Diguët de l'ENS Chimie (Paris), Valentin Leroy et Cyprien Gay du MSC (Paris-Diderot). De manière plus général, je remercie tous ceux avec qui j'ai pu discuter lors de différentes rencontres dans des cadres divers.

Toutes les expériences réalisées n'auraient pu être menées à bien sans l'expertise d'Alain Faisant pour la partie mécanique et de Patrick Chasle pour la partie électronique et interfaçage. Merci pour leur disponibilité et tout ce qu'ils m'ont appris. Merci également à Valérie Ferri, qui m'a très souvent vue débarquer dans son bureau pour bavarder. Elle a un don merveilleux pour remonter le moral et apporte la bonne humeur partout avec elle!

Je garderais un souvenir mémorable des soirées jeux de rôle et jeux de société chez Benjamin, et chez Axelle et François. Merci aussi Benjamin pour ton merveilleux frisbee qui a agrémenté, pendant les beaux jours, les pauses déjeuner! Et merci pour les bons moments passés dans le bureau! Je voudrais également faire des remerciements spéciaux à Marion qui m'a accompagnée à Rennes depuis le Master 1. Nous avons effectué nos divers stages à l'IPR et avons commencé notre thèse ensemble. Nous avons à notre actif deux articles en commun dont un mémorable sur le sabre-laser de Star Wars écrit comme simple exercice pendant notre Master 2.

Nous avons également trouvé le moyen de travailler ensemble pendant notre thèse sur la manip “son et lumière”, ce qui m’a permis d’essayer de merveilleuses lunettes orange. Je la remercie pour toutes les discussions et fous rire que nous avons eu. Amuse-toi bien en Norvège! Je tiens également à remercier les stagiaires qui ont travaillé avec moi pendant quelques semaines : merci donc à Laurenn qui a travaillé sur les expériences d’acoustique et à Léopold et à Clément qui ont fait quelques expériences sur le PNIPAM. Je souhaiterais remercier également tous ceux qui ont été, à un moment ou un autre, dans le même bureau que moi : Jean-Claude et Alain, David, Imen (avec qui j’ai également fait des manip réussies), Merline, Duc. Merci également aux autres doctorants de l’IPR, ceux qui ont participé aux séminaires “Quoi de Neuf Futur Docteur”, et Federico. Merci à ceux avec qui j’ai partagé de bons moments pendant ma thèse (et même avant) et qui sont partis de l’IPR avant moi et plus particulièrement Malika, El Hadji, Houda, Jean-François, Sébastien et Julie.

Je remercie également tous mes amis, avec qui j’ai passé de très bons moments. Merci aux membres de l’association “Les Lances de Bretagne”, au monde de la reconstitution historique et plus spécialement aux “artiliers” qui m’ont fait découvrir les joies de la poudre noire. Merci aux copains du cours d’escrime théâtrale pour tout ce que j’ai appris. Un grand merci à Anthony, aussi appelé Napy, Aloïs, Loïc, Brice pour les merveilleuses soirées passées en leur compagnie au Shamrock. J’ai passé des week-end fantastiques et tellement reposants chez Amélie et toute sa famille à Kerfot. Merci à vous tous et à la petite Aliénor qui je l’espère continuera toujours à faire de jolis châteaux.

Cette thèse n’aurait pu être menée à bien sans le soutien de ma famille. Merci à mon petit Papa pour m’avoir toujours encouragée et avoir toujours essayé de comprendre ce que je faisais. Merci à ma petite soeur Clémence qui a passé de nombreux week-end à la maison en apportant sa bonne humeur et son trombone. Merci également à Monique, ma belle-mère, qui m’a beaucoup aidée dans les moments difficiles et toujours encouragée, ainsi qu’à toute ma belle-famille. Et enfin, un très grand merci à mon “petit” mari Eric, qui a été mon principal soutien pendant ces années, qui a supporté tous les comptes rendus de journée le soir, et qui a toujours partagé les moments difficiles comme les moments joyeux.

Table des matières

Problématiques et Stratégies	1
I Généralités et techniques expérimentales	3
1 Quelques définitions et généralités sur les mousses liquides	5
1.1 Les tensioactifs - notion de tension de surface	5
1.2 Description d'une mousse - un objet multi-échelles	8
1.3 Mécanismes de vieillissement d'une mousse	12
1.3.1 Mûrissement	12
1.3.2 Drainage	15
1.3.3 Couplage drainage-mûrissement	18
1.4 Rhéologie	20
1.4.1 Rhéologie en cisaillement et mousses	20
1.4.2 Introduction à la rhéologie interfaciale (2D)	25
2 Techniques expérimentales	27
2.1 Interface liquide-air	27
2.1.1 Mesure de la tension superficielle	27
2.1.2 Rhéométrie de dilatation-compression	30
2.1.3 Rhéométrie de cisaillement	31
2.2 Film	33
2.2.1 Balance de film	33
2.3 Mousse	35
2.3.1 Production	35
2.3.1.1 Bullage	35
2.3.1.2 Mélangeur turbulent	36
2.3.1.3 Système à double seringue	37
2.3.2 Conductimétrie	38
2.3.3 Rhéométrie	39
2.3.4 Diffusion multiple de la lumière - Diffusion-Wave Spectroscopy	41
2.3.4.1 Principe et description de la technique	41

2.3.4.2	Dispositif expérimental	44
---------	-----------------------------------	----

II Au-delà des mousses de tensioactifs : études physico-chimiques 47

1	Mousses de SDS dopées à la laponite	51
1.1	Spécificités expérimentales et protocole	52
1.2	Observations	53
1.2.1	En volume	53
1.2.2	Mousse	56
1.2.2.1	Stabilité et drainage	56
1.2.2.2	Mesures de rhéologie	63
1.2.3	Discussion	64
1.3	Conclusions et intérêt de ce type de système	71
2	Vers des mousses thermosensibles	75
2.1	Description du PNIPAM - études antérieures	75
2.2	PNIPAM seul : des interfaces à la mousse ?	77
2.2.1	Produit utilisé	77
2.2.2	A l'échelle de l'interface	77
2.2.2.1	Mesures dynamiques de la tension de surface au cours de l'adsorption	77
2.2.2.2	Etudes rhéologiques - Compression-dilatation	79
2.2.2.3	Etudes rhéologiques - cisaillement	80
2.2.3	Films et mousses	83
2.2.4	Conclusions partielles	85
2.3	PNIPAM avec un tensioactif	86
2.3.1	A l'échelle de l'interface	86
2.3.1.1	Mesures dynamiques de la tension de surface au cours de l'adsorption	86
2.3.1.2	Etudes rhéologiques - Compression-dilatation	87
2.3.1.3	Etudes rhéologiques - Cisaillement	89
2.3.2	Films et mousses	90
2.4	Conclusions	93
3	Vers des mousses photosensibles	95
3.1	Etudes interfaciales	96
3.1.1	Expériences	96
3.1.2	Analyse et discussions	99
3.2	Des gouttes manipulées par la lumière	100
3.2.1	Du gradient de tension de surface au mouvement photo-induit	101

3.2.2	Etudes interfaciales complémentaires	104
3.2.3	Interprétation des données expérimentales	106
3.3	Vers des mousses réagissant à la lumière	109
3.4	Conclusions	111
III	Rhéologie et Acoustique de mousses 3D modèles	113
1	Rhéologie oscillatoire : nouveau protocole expérimental	117
1.1	Principe	118
1.2	Applications aux mousses	118
1.3	Discussion : paramètre de contrôle d’une transition “solide-liquide” .	122
1.4	Comparaison avec d’autres systèmes	126
1.5	Conclusions	128
2	Acoustique	131
2.1	Propagation d’ondes acoustiques dans la mousse	132
2.1.1	Dispositif expérimental et techniques d’analyse	133
2.1.2	Expériences	134
2.1.2.1	Mesures préliminaires	134
2.1.2.2	Nouveau montage	138
2.1.3	Analyse	143
2.1.4	Conclusion	147
2.2	Des mousses qui dansent : DWS et acoustique	148
2.2.1	Dispositif expérimental	148
2.2.1.1	Production de l’onde acoustique - étalonnage	149
2.2.1.2	Montage optique	151
2.2.2	Observations	151
2.2.2.1	Détection du déplacement induit par l’onde sonore - dépendance avec l’amplitude et la fréquence	151
2.2.2.2	Influence des parois	153
2.2.3	Modèle théorique et simulations numériques pour la diffusion de lumière	155
2.2.4	Discussions et comparaisons	163
2.2.4.1	Détermination de l’amplitude acoustique dans la mousse	164
2.2.4.2	Longueur de cisaillement ξ et condition de non- glissement	165
2.2.4.3	Comparaison quantitative entre les résultats théoriques et expérimentaux	169
2.2.5	Conclusions	170

Conclusion	173
Annexe : Expériences en microgravité	177
Bibliographie	193
Publications et Communications	203

Problématiques et Stratégies

Dans cette thèse plusieurs thématiques concernant la physique et physico-chimie des mousses liquides seront abordées. La problématique principale, qui se retrouvera au coeur de l'ensemble des travaux relatés, concerne le couplage entre les différentes échelles de la mousse, entre le microscopique et le macroscopique. La mousse est un matériau composé d'un liquide et d'un gaz et présentant différentes échelles d'organisation (interfaces, films, bulles). Nous pouvons nous demander comment les propriétés à l'échelle de l'interface liquide-gaz ou du film peuvent influencer le comportement macroscopique d'une mousse tridimensionnelle. De la même manière, la question se pose de savoir comment la physico-chimie contrôlant les propriétés à l'échelle microscopique peut influencer le comportement à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire les propriétés de la mousse dans son ensemble. Cette problématique est complexe d'un point de vue fondamental mais ce couplage entre les différentes échelles d'organisation est une des raisons pour laquelle ce matériau intéresse énormément l'industrie. Pouvoir modifier un comportement macroscopique en jouant sur la composition des solutions moussantes ou du gaz est particulièrement appréciable dans ce domaine.

Les stratégies employées pour répondre à ces questionnements seront multiples. Nous nous baserons essentiellement sur une approche expérimentale mettant en jeu de nombreuses techniques de mesure aux différentes échelles d'organisation (voir I.2). Ceci nous permettra d'avoir une approche multi-échelles. Nous veillerons également à bien contrôler les échantillons et plus particulièrement le diamètre des bulles D et la fraction liquide ϵ . Cela passe par des méthodes de productions de mousse contrôlées et adaptées à chacune de nos études (voir I.2.3.1). Nous tâcherons également d'optimiser les différents protocoles de mesure afin de mieux comprendre le lien entre les mécanismes internes à la mousse et le comportement macroscopique de celle-ci. Dans cette optique, nous avons testé un nouveau protocole en rhéologie (voir III.1). Nous travaillerons également sur la mise en place de nouvelles techniques de mesures acoustiques (voir III.2). La compréhension de l'influence entre les échelles d'organisation passe par ailleurs par un travail sur la physico-chimie de nos mousses. Ainsi, nous testerons de nouvelles formulations de manière à éprouver la robustesse des modèles habituellement utilisés, et à observer des comportements variés liés à la

structure multi-échelles (voir II.1). Ces nouvelles formulations pourront donner un éclairage nouveau, de par leurs propriétés inhabituelles, sur la compréhension des processus physiques en jeu dans l'évolution et la mécanique des mousses. Idéalement, le lien entre le microscopique et le macroscopique pourrait être mis en évidence en changeant au coeur même d'une mousse existante les propriétés d'un de ses composants. Pour cela, il est nécessaire de trouver une formulation adéquate pouvant donner à partir d'une réactivité à l'échelle de l'interface des effets macroscopiques importants et une mousse réactive. Nous nous questionnerons dans ce manuscrit sur la faisabilité de cette approche (voir II.2 et II.3). Nous pourrions imaginer réaliser des matériaux stimulables à partir de mousses. A priori, cela paraît réalisable. En effet, une mousse est constituée en grande majorité de gaz (à hauteur de 90% environ) et de très nombreuses interfaces formant un réseau entre elles. Ainsi, de petites modifications à l'échelle de la molécule tensioactive, ou de l'interface en elle-même, pourraient induire des changements très importants à l'échelle de la mousse dans son ensemble. La structure de la mousse conduirait ainsi à un effet amplificateur important créant de forts effets macroscopiques. Au final, nous cherchons donc à comprendre dans quelles conditions ce couplage microscopique-macroscopique a lieu et comment se traduisent ces effets.

Ce manuscrit est structuré en trois parties. Dans un premier temps, nous introduirons quelques définitions et généralités sur les mousses liquides, loin d'être exhaustive, mais donnant les clés pour comprendre les expériences et les diverses discussions ainsi que l'esprit de la démarche brièvement exposée dans cette introduction. Nous exposerons ensuite les diverses techniques expérimentales mises en oeuvre au cours de cette thèse. La seconde partie concernera des études physico-chimiques sur de nouvelles formulations permettant d'aller au-delà des mousses classiques de tensioactifs. En troisième et dernière partie, nous discuterons dans un premier temps d'un nouveau protocole de rhéologie puis d'études sur l'acoustique des mousses.

Première partie

Généralités et techniques
expérimentales

Chapitre 1

Quelques définitions et généralités sur les mousses liquides

Cette partie introduira les différents termes, notions et concepts à connaître afin de mieux appréhender le reste du manuscrit. Elle ne se veut pas exhaustive mais donne les clés pour comprendre le comportement classique d'une mousse liquide ainsi que certaines limites des modèles utilisés. Nous décrirons ici les différentes échelles d'une mousse aqueuse, les mécanismes du vieillissement ainsi que quelques propriétés mécaniques auxquelles nous ferons référence dans la suite de cette thèse.

1.1 Les tensioactifs - notion de tension de surface

Pour fabriquer une mousse, il faut disposer d'un liquide, d'un gaz et d'une certaine quantité de tensioactifs. On appelle tensioactif, surfactant, ou encore agent de surface, les molécules modifiant les propriétés des interfaces. On qualifie ces composés d'amphiphiles, ces molécules comportant une partie hydrophile (ayant une affinité pour l'eau) et une autre hydrophobe (n'ayant pas d'affinité pour l'eau). C'est grâce à la présence de ces deux parties antagonistes que ces molécules s'adsorbent aux interfaces et en modifient les propriétés. La figure I.1.1(a) montre la représentation schématique couramment répandue d'un tensioactif.

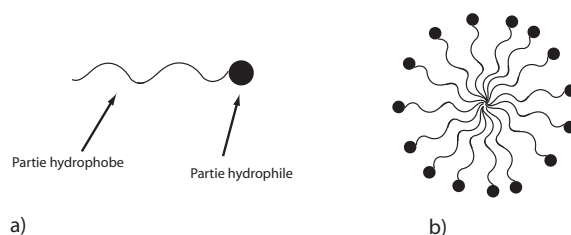


Figure I.1.1 – (a) représentation schématique d'un tensioactif, (b) micelle.

Ces composés peuvent être de différents types, en fonction de la polarité de la tête hydrophile : anionique, cationique, amphotère ou non-ionique. Ces molécules tendent toujours à s'adsorber aux interfaces (liquide-gaz ou liquide/liquide) jusqu'à ce que celles-ci soient saturées. Puis, de manière à minimiser le contact des queues hydrophobe avec l'eau, elles s'assemblent en micelles (figure I.1.1(b)). La concentration pour laquelle l'interface est saturée et les micelles commencent à se former est appelée Concentration Micellaire Critique ou CMC. Cette grandeur dépend bien entendu du tensioactif utilisé et est exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou en mM. A titre indicatif, pour le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), tensioactif anionique très courant, elle vaut $2.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour le TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide), tensioactif cationique, $1.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Un tensioactif diminue la tension de surface (ou tension superficielle) d'un système. Cette grandeur notée σ s'exprime en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ et correspond à une force par unité de longueur, exercée par le liquide sur la paroi qui le limite et tendant à réduire la surface du liquide. Cela correspond par ailleurs à l'énergie nécessaire pour maintenir des molécules à la surface du liquide. Ainsi, un liquide cherchera toujours naturellement à diminuer sa surface au maximum. L'eau a une tension de surface de $72\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Dès que l'on ajoute des tensioactifs σ diminue fortement. Les molécules présentes à la surface contrebalancent en effet la tendance à la diminution de la taille de l'interface.

L'adsorption des molécules n'étant pas instantanée, la tension de surface évolue sur des temps plus ou moins longs avant de se stabiliser. Cette dynamique complexe est la signature du tensioactif étudiée et de sa concentration. Deux processus entrent en jeu dans l'évolution de la tension de surface en fonction du temps : la diffusion des tensioactifs du volume vers l'interface et l'adsorption à l'interface, pour laquelle la molécule doit passer une barrière d'énergie. La dynamique est contrôlée par l'un ou l'autre de ces facteurs, en fonction de la nature des molécules et de la concentration utilisée. La figure I.1.2 montre un exemple d'évolution temporelle de la tension de surface pour différentes concentrations.

La tension de surface à l'équilibre, pour une interface constituée d'un tensioactif classique, décroît avec la concentration lorsque celle-ci est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC). Une fois cette concentration dépassée, l'interface est alors saturée et la tension de surface demeure constante (figure I.1.3).

Notons bien que la tension de surface est une valeur d'équilibre entre adsorption et désorption des molécules à l'interface : individuellement, un tensioactif ne demeure pas à l'interface une fois qu'il s'est adsorbé, il y a un équilibre et donc un mouvement

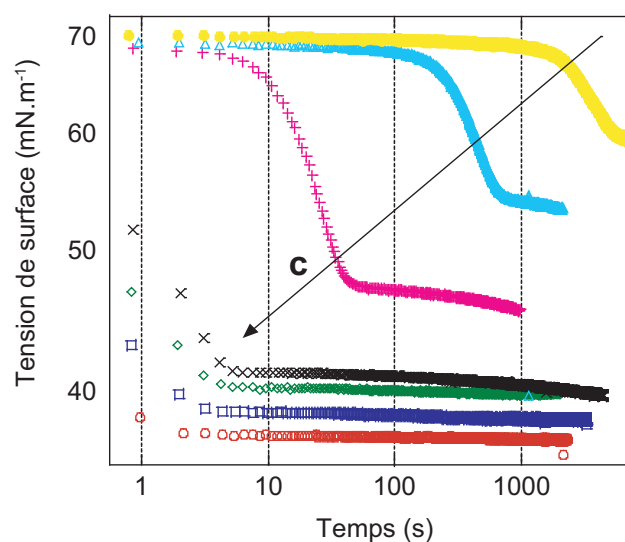


Figure I.1.2 – Mesure de la tension de surface en fonction du temps avec la technique de goutte pendante (voir I.2.1.1), pour différentes concentrations c (de $c = \frac{CMC}{100}$ à $c = CMC$) d'un tensioactif cationique. Le temps d'adsorption et la valeur de la tension de surface à l'équilibre diminuent lorsque la concentration augmente.

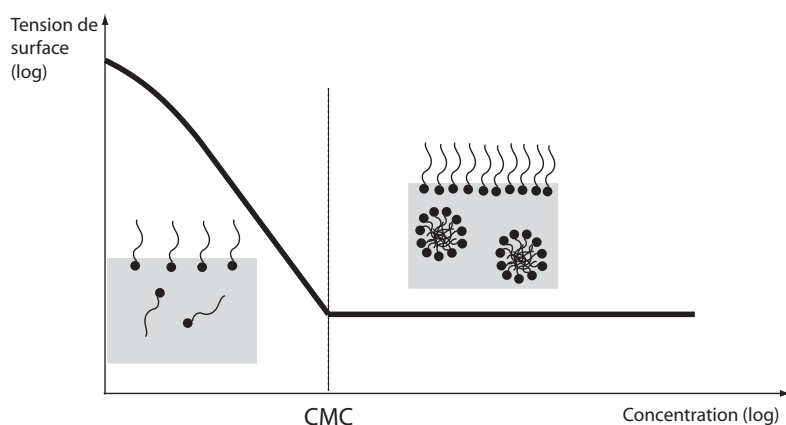


Figure I.1.3 – Représentation schématique de l'évolution de la tension de surface avec la concentration en tensioactif. Au-delà de la CMC, la tension de surface ne dépend plus de la concentration.

permanent des molécules entre interface et volume.

1.2 Description d'une mousse - un objet multi-échelles

Une mousse est une dispersion de gaz dans du liquide (contenant des tensioactifs). Elle est ainsi constituée d'un ensemble de bulles compressées les unes contre les autres, séparées par un réseau de canaux contenant le liquide. Cet objet comprend différentes échelles qui s'influencent mutuellement. L'approche multi-échelles étant au coeur de cette thèse, nous allons décrire ici les différents niveaux d'organisation de la mousse, du plus petit au plus grand.

Le premier niveau, nanométrique, est celui de la molécule tensioactive, nécessaire à stabiliser les films entourant les bulles. Les molécules s'organisent généralement à l'interface en monocouche, la tête hydrophile dans le liquide et la queue hydrophobe dans le gaz. Les propriétés des interfaces ainsi formées (élasticité, viscosité, voir partie I.1.4.2) seront dues aux propriétés de ces tensioactifs.

Lorsque l'on approche deux interfaces liquide-gaz, on obtient un film qui constitue le deuxième niveau. Ce film est stable le plus souvent grâce à la répulsion électrostatique des tensioactifs compensant l'attraction de Van der Waals qui, elle, tend à diminuer la distance entre les deux interfaces. La force d'interaction par unité de surface qui s'exerce ainsi sur les interfaces est appelée pression de disjonction (figure I.1.4).

L'échelle au-dessus du film de savon, en terme de taille, est celle des canaux entre les bulles, appelés par les physiciens des mousses "bords de Plateau" (figure I.1.5). Joseph Antoine Ferdinand Plateau est un physicien belge du XIX^{ème} siècle (1801-1883) qui travailla sur la structure géométrique des bulles. Il a énoncé deux lois bien connues. La première nous dit que trois films de savon qui se réunissent doivent former un angle de 120° deux à deux. La deuxième loi concerne la réunion de plusieurs bords de Plateau appelée vertex ou noeud. Quatre bords de Plateau se rejoignent en formant un tétraèdre c'est-à-dire un angle de 109.5° deux à deux. Les dimensions relatives d'un bord de Plateau, longueur L et rayon de courbure r , dépendent fortement de la taille des bulles et de la quantité de liquide dans la mousse appelée fraction liquide $\varepsilon = \frac{V_{liq}}{V_{mousse}}$. Pour une mousse sèche, par exemple, la longueur sera plus importante que le rayon de courbure du canal.

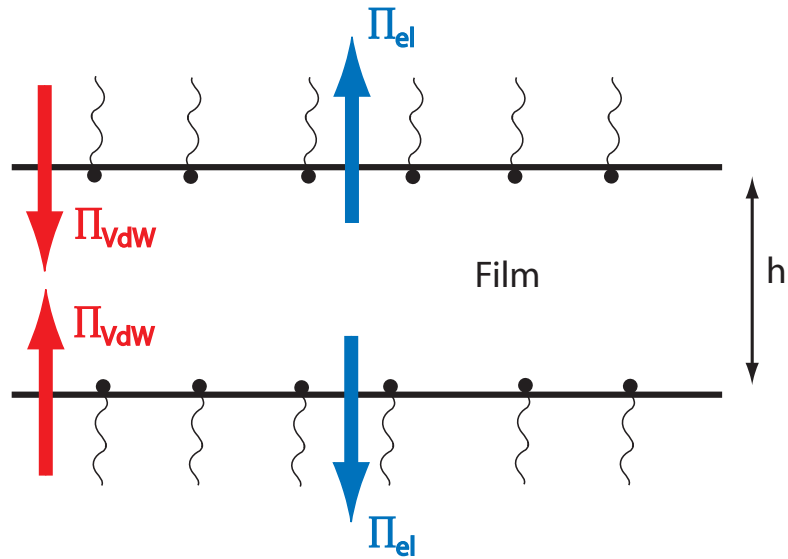


Figure I.1.4 – Un film (d'épaisseur h) est constitué de deux interfaces liquide-gaz. Quand la répulsion électrostatique Π_{el} compense l'attraction de Van der Waals Π_{vdW} , le film d'épaisseur h est stable.

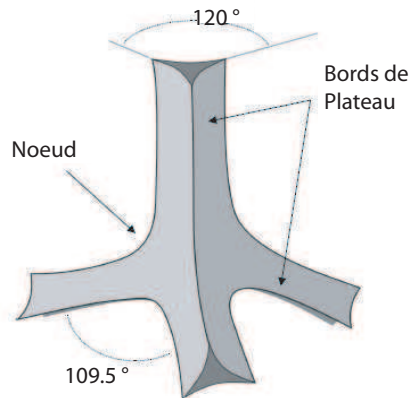


Figure I.1.5 – Représentation schématique d'un bord de Plateau. Trois films se rejoignent en faisant un angle de 120° deux à deux et forment un bord de Plateau. Quatre bords de Plateau se rejoignent en faisant un angle de 109.5° deux à deux et forment un noeud ou vertex (figure extraite de la référence [1] p.58).

Au-dessus de ce réseau de canaux et des bulles, nous arrivons à l'échelle de la mousse à proprement parler. Deux paramètres peuvent permettre de définir cet objet, même s'ils évoluent au cours du temps comme nous le verrons plus loin : le diamètre des bulles, noté D , et la fraction liquide ε . La figure I.1.6 présente des résultats de simulations numériques montrant l'apparence de la mousse en fonction de la fraction liquide.

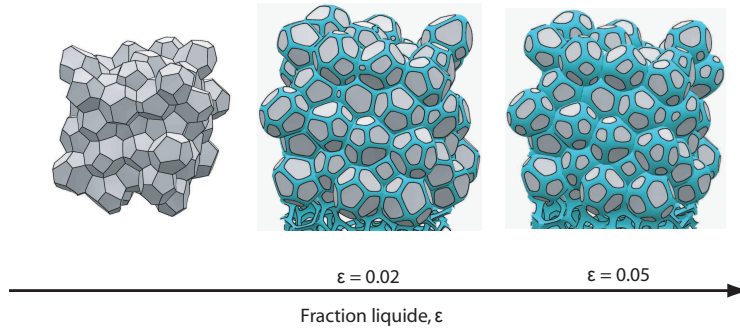


Figure I.1.6 – Apparence d'une mousse tridimensionnelle en fonction de la fraction liquide (simulation numérique de A. Kraynik). Le liquide couvre rapidement une fraction importante de la surface des bulles.

Dans le cas des mousses sèches, la quantité de liquide étant typiquement de quelques pourcents, les bords de Plateau et les noeuds sont très fins. Le modèle de bulle élémentaire de Kelvin (figure I.1.7(a)) élaboré pour des mousses sèches permet d'effectuer des approximations. D'un point de vue purement géométrique, il est possible de relier ε , D , r et L (respectivement rayon et longueur du bord de Plateau) pour la cellule de Kelvin.

La cellule de Kelvin (octaèdre tronqué) d'arête L a un volume $V = 8\sqrt{2}L^3$. La section quasi-triangulaire d'un bord de Plateau vaut $S_{PB} = Cr^2$ avec $C = \sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \approx 0.16$. Le volume d'un bord de Plateau unique s'écrit donc $V_{1PB} = S_{PB}L$. La cellule de Kelvin comprend 36 arêtes, chacune d'entre elles étant commune à 3 cellules. Pour calculer le volume total des bords de Plateau, on ne considère donc que 12 arêtes. Le volume total s'écrit donc $V_{PB} = 12S_{PB}L = 12LCr^2$. A partir de ces expressions, nous pouvons remonter à une écriture de la fraction liquide ε_{PB} . En effet, celle-ci correspond au rapport du volume des bords de Plateau, où est contenu le liquide, et du volume total de la cellule de Kelvin. Par conséquent, $\varepsilon_{PB} = \frac{V_{PB}}{V} = \frac{12C}{8\sqrt{2}}\left(\frac{r}{L}\right)^2 = 0.17\left(\frac{r}{L}\right)^2$ (la section r des bords de Plateau étant bien inférieure à leur longueur L). Ce calcul n'a pris en compte que la contribution des bords de Plateau à la fraction liquide totale. En réalité, le liquide est aussi présent dans les films (d'épaisseur h) et dans les noeuds (ou vertex). Sans développer le calcul, écrivons les trois termes contribuant à la définition de la fraction liquide [3] :

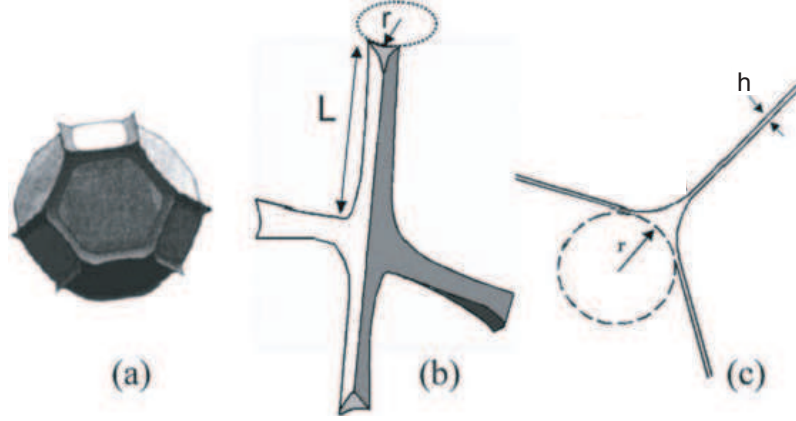


Figure I.1.7 – (a) Cellule de Kelvin, les bords de Plateau sont représentés aux différentes arêtes ; (b) représentation schématique d'un bord de Plateau de longueur L et de rayon r ; (c) Coupe transversale d'un bord de Plateau de rayon r , trois films d'épaisseur h sont attachés à ses sommets. (figure extraite de la référence [2])

$$\varepsilon \approx 1.18 \left(\frac{h}{L} \right) + 0.17 \left(\frac{r}{L} \right)^2 + 0.16 \left(\frac{r}{L} \right)^3 \quad (\text{I.1.1})$$

L'épaisseur des films h est faible devant L et le premier terme de cette expression peut ainsi être généralement négligé. La contribution des noeuds, quant à elle, ne peut pas être ignorée dans tous les cas. Si $L \gg r$, alors on pourra considérer que le liquide est essentiellement dans les bords de Plateau. Pour $r = L$, nous sommes dans un cas limite qui correspond à $\varepsilon = 33\%$. Nous pouvons considérer que dans les cas où la fraction liquide est inférieure à 5 %, la contribution des bords de Plateau à la fraction liquide totale est majoritaire et donc écrire :

$$\varepsilon \approx 0.17 \left(\frac{r}{L} \right)^2 \quad (\text{I.1.2})$$

Une sphère inscrite dans une cellule de Kelvin a pour rayon $\sqrt{2}L$. Donc on a,

$$D = 2\sqrt{2}L \approx 2.8L \quad (\text{I.1.3})$$

Lorsque la mousse est humide, les bords de Plateau et les noeuds grossissent. Cependant, des expériences [2] ont montré que la relation donnée ci-dessus pour la cellule de Kelvin est robuste et qu'elle demeure valide jusqu'à des fractions liquides de 15 %. Ainsi, connaissant la fraction liquide d'une mousse et la taille des bulles nous pouvons remonter à une approximation de la taille des bords de Plateau dans la mousse.

1.3 Mécanismes de vieillissement d'une mousse

Une mousse n'est pas un objet figé. Dès sa création divers mécanismes la font évoluer, mûrir avant finalement de la détruire totalement. Les bulles grossissent au cours du temps (mûrissement) ; à cause de la gravité le liquide s'écoule du haut vers le bas de la mousse (drainage) ; puis lorsque les films sont très minces, ceux-ci se rompent, les bulles coalescent et la mousse s'effondre alors ("collapse").

La photo figure I.1.8 montre une mousse typique ayant déjà vieilli pendant quelques heures. Avant d'expliquer précisément son évolution, il semble important de l'observer de manière qualitative. Nous pouvons voir sur cette image un gradient de fraction liquide très net entre le haut et le bas de la mousse qui est dû au drainage. La mousse est bien plus transparente en haut qu'en bas. Il est également intéressant de noter que, bien que les bulles aient été créées au même instant, celles du haut sont plus grosses que celles du bas. Ainsi, nous pouvons sentir dès à présent la dépendance entre vitesse de mûrissement et fraction liquide : une mousse sèche mûrit plus rapidement qu'une mousse humide. Le drainage et le mûrissement sont deux mécanismes qui ne sont pas indépendants. Nous les décrirons ici dans un premier temps séparément, puis nous discuterons du couplage fort existant entre eux.

1.3.1 Mûrissement

Le mûrissement dans les mousses est la conséquence de la différence de pression entre les différentes bulles. La relation de Laplace permet d'écrire la différence de pression entre deux parties de l'espace séparées par une interface en fonction des rayons de courbure (R_1 et R_2) et de la tension de surface (équation I.1.4) :

$$\Delta P = P_A - P_B = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{I.1.4})$$

Cette équation traduit la concurrence entre la tension de surface σ , qui tend à réduire la courbure, et la différence de pression qui tend au contraire à courber l'interface.

Dans le cas de liquides bulleux, où les bulles de gaz sont bien séparées par le liquide et sphériques, on a $R_1 = R_2 = R$ et la différence de pression est alors proportionnelle à $\frac{1}{R}$. Au final, les petites bulles se vident et disparaissent au profit des plus grosses qui elles-mêmes se vident vers l'extérieur. Ce régime est appelé mûrissement d'Ostwald [4, 5].

Dans le cas des mousses sèches tridimensionnelles, l'évolution du volume d'une bulle dépend du nombre de faces (et donc du nombre de voisines). Au cours du

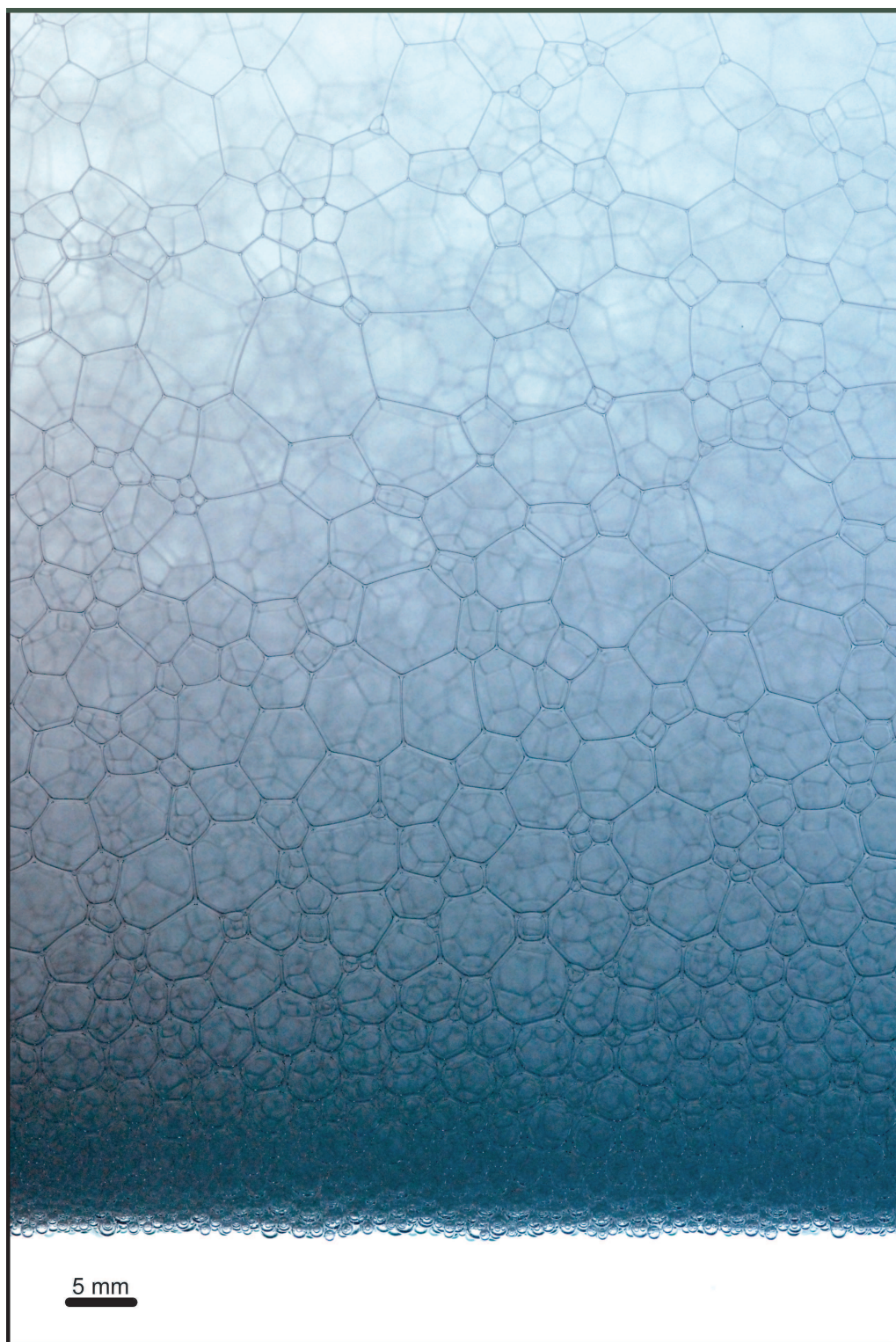


Figure I.1.8 – Photographie d'une mousse tridimensionnelle [1].

temps, les bulles ayant le moins de faces disparaissent au profit de celles qui ont le plus grand nombre de voisines. Ce régime est appelé mûrissement de Mullins [6, 7]. Or, il s'avère que le nombre de faces est fortement corrélé au volume de la bulle. Ainsi, statistiquement, une bulle aura d'autant plus de faces que son volume sera important [8]. Par conséquent, les petites bulles auront tendance à disparaître au profit des plus grosses. Comme la taille moyenne des bulles a tendance à augmenter, le nombre total de bulles dans un volume donné diminue. En réalité, pour des mousses de fraction liquide intermédiaire (ni très sèche ni très humide) les deux régimes (Ostwald et Mullins) coexistent.

Récemment, il a été montré expérimentalement que le mûrissement est un phénomène invariant d'échelle : la taille moyenne des bulles augmente au cours du temps mais sa distribution atteint une forme qui devient constante [9, 10]. Dans ce régime, atteint après un transitoire, le nombre moyen de bulles varie en $t^{-3/2}$, et donc le volume moyen en $t^{3/2}$. Le diamètre moyen des bulles augmente donc en $t^{1/2}$.

Un temps caractéristique de mûrissement s'écrit :

$$t_c = \frac{D_0^2}{D_{eff}} \quad (\text{I.1.5})$$

où D_0 correspond à la taille des bulles initiale. D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif prenant en compte les propriétés du gaz utilisé (constante de Henry He , diffusivité D_f , volume molaire V_M), l'épaisseur du film h , la tension de surface σ ainsi que divers paramètres géométriques B [1, 11] :

$$D_{eff} = B \frac{D_f He \sigma V_M}{h(\varepsilon)} f(\varepsilon) \quad (\text{I.1.6})$$

$h(\varepsilon)$ traduit la dépendance non triviale de l'épaisseur des films avec la fraction liquide [11, 2]. La quantité sans dimension $f(\varepsilon)$ décrit l'aire de la bulle couverte par des films (à travers lesquels la diffusion du gaz a lieu de manière prépondérante), normalisée par la surface totale de la bulle. Cette aire relative couverte par les films décroît fortement avec la fraction liquide ε (figure I.1.6) [11].

Le mûrissement induit des modifications dans la structure de la mousse. Quand une bulle se vide, la longueur d'un des bords de Plateau diminue jusqu'à disparaître. La situation est alors instable et viole les lois de Plateau. Un autre bord de Plateau se crée donc spontanément pour rétablir l'équilibre. Ce réarrangement est appelé T1 et correspond donc pour une bulle à un changement de voisins (figure I.1.9, haut). Ce changement topologique peut également être induit par un cisaillement. Un autre réarrangement, appelé T2, est dû uniquement au mûrissement et se produit lorsqu'une petite bulle se vide totalement, laissant place à un noeud ou vertex

(figure I.1.9, bas).

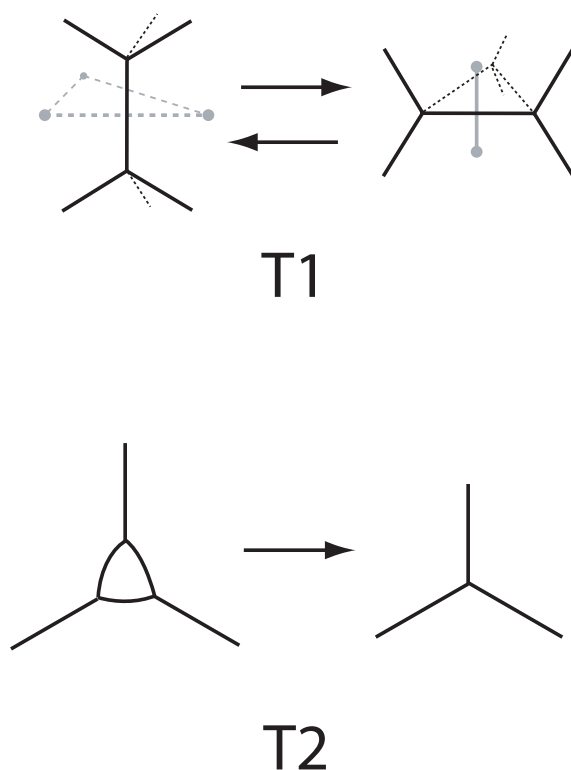


Figure I.1.9 – Réarrangements topologiques dans une mousse. En haut : T1, correspondant pour une bulle à un changement de voisins (figure extraite de la référence [1]). En bas : T2, disparition d’une petite bulle (trois côtés) au profit de ses voisines et laissant place à un noeud.

Il reste encore de nombreux éléments à comprendre sur le mûrissement, notamment concernant l’influence de la physico-chimie, de la fraction de liquide, ou encore sur la portée et les corrélations entre les réarrangements induits par ce mécanisme.

1.3.2 Drainage

Soumis à la gravité terrestre, le liquide contenu dans la mousse s’écoule au travers du réseau de bords de Plateau, de noeuds et de films vers le bas de la mousse. Nous pouvons considérer la mousse comme un milieu poreux de perméabilité k , et appliquer la loi de Darcy. Comme l’épaisseur des films est beaucoup plus petite que la longueur des bords de Plateau, la contribution des films à la fraction liquide totale est bien plus faible que celle des bords de Plateau ($\varepsilon_{films} \ll \varepsilon_{BdP}$). De plus le débit est proportionnel à ε^2 . Nous pouvons donc négliger la contribution de l’écoulement à l’intérieur des films dans le débit total. La taille des pores et

par conséquent la perméabilité dépendent de la fraction liquide et varient donc au cours du drainage. En incluant la loi de Darcy appliquée au cas des mousses dans l'équation de continuité on obtient :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho g}{\mu} \varepsilon k(\varepsilon) \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\sigma \sqrt{\delta}}{2\mu L} \frac{k(\varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}} \nabla \varepsilon \right) = 0 \quad (\text{I.1.7})$$

Pour déterminer la forme de $k(\varepsilon)$, il faut faire des hypothèses sur le profil de l'écoulement. Deux cas limites sont possibles. Dans le premier cas, les surfaces des bords de Plateau sont immobiles. Nous avons donc un écoulement de type Poiseuille, la vitesse s'annulant aux bords du canal et $k(\varepsilon) = K_c \varepsilon L^2$ (L correspondant à la longueur d'un bord de Plateau) [12, 13, 14, 15, 16, 17]. Dans le second cas, nous considérons au contraire des surfaces mobiles, et avons alors un écoulement de type bouchon. La dissipation se fait alors essentiellement dans les noeuds et on a : $k(\varepsilon) = K_n \sqrt{\varepsilon} L^2$ [18, 19]. K_c et K_n sont des nombres sans dimension et caractérisent la perméabilité des bords de Plateau et des noeuds respectivement. Expérimentalement ces deux cas limites sont observés, en fonction notamment du tensioactif utilisé. Ainsi, il faut introduire un aspect physico-chimique au problème prenant en compte les propriétés interfaciales. Les études passées ont montré que la mobilité interfaciale M , introduite dans les années 60 par Leonard et Lemlich [20], est le paramètre de contrôle pertinent. Ce nombre sans dimension permet de quantifier la mobilité des interfaces en fonction des différentes viscosités du système. La mobilité s'écrit :

$$M = \frac{\mu_r}{\mu_s} \quad (\text{I.1.8})$$

avec μ_s la viscosité interfaciale de cisaillement, μ la viscosité du liquide en volume et r la section du bord de Plateau. Pour des protéines par exemple, la mobilité est faible ; elle est au contraire très élevée pour des tensioactifs de petite taille comme le SDS.

Lorsque la mobilité est importante, nous nous rapprochons de l'écoulement de type bouchon ; lorsqu'elle est faible, nous sommes plutôt dans le cas de l'écoulement de type Poiseuille (figure I.1.10). Ainsi, K_c et K_n dépendent de M . Nous sommes ici en présence d'un très bel exemple de couplage microscopique-macroscopique : pour différentes valeurs de μ_s (échelle interfaciale), nous avons des drainages très différents (échelle macroscopique) (figure I.1.11).

Au final, $L^2 k^{-1} = K_c^{-1}(M) + \varepsilon^{-1/2} K_n^{-1}(M)$ [21]. Ceci permet de considérer les cas intermédiaires entre surface fluide et surface totalement immobile [22].

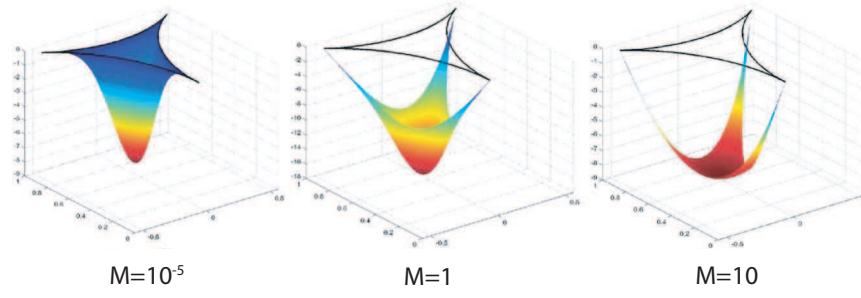


Figure I.1.10 – Simulations numériques (W. Drenckhan) prenant en compte le couplage entre l'écoulement en volume et en surface. Profils de vitesse dans la section d'un bord de Plateau pour trois valeurs différentes de la mobilité M . A gauche, la surface est immobile, on observe un écoulement de type Poiseuille. A droite, la surface est mobile et s'écoule avec le liquide en volume, l'écoulement étant alors de type bouchon.

A partir de l'équation I.1.7 et en tenant compte de la mobilité, nous pouvons remonter à une vitesse de drainage :

$$v = \frac{K\rho g D^2}{\mu} \varepsilon^{1/\alpha} \quad (\text{I.1.9})$$

avec $K = K_c(M)$ ou $K_n(M)$, ρ la densité du fluide, μ la viscosité de la solution en volume, g l'accélération gravitationnelle et α un paramètre dépendant de la mobilité ($\alpha = 1$ dans le cas d'interfaces rigides et $\alpha = 2$ dans le cas d'interfaces mobiles). Tout ceci a pu être vérifié expérimentalement [18, 21, 2]. La valeur de $K_c(M)$ dépend de la géométrie des bords de Plateau et a été calculée numériquement ($K_c(M) = 1/150$ [2]). $K_n(M)$ n'est quant à lui pas connu mais est supposé du même ordre de grandeur que $K_c(M)$.

Nous pouvons également déterminer un temps de drainage :

$$t_d = \frac{H\mu}{K\rho g D^2 \varepsilon_0^\alpha} \quad (\text{I.1.10})$$

avec H la hauteur de mousse, ε_0 la fraction liquide initiale, D le diamètre des bulles (équation I.1.3).

Dans la configuration de drainage libre, c'est-à-dire sans injecter de liquide dans la mousse, la fraction liquide à une hauteur z donnée loin des extrémités est constante pendant un certain temps t_r . En effet, la modification de ε n'a lieu qu'à partir du moment où la mousse située au-dessus de ce point ne peut fournir assez de liquide pour la maintenir constante. Le front de drainage met un certain temps à atteindre un point de la mousse, et plus ce point est proche du bas plus ce temps est important. Ceci est bien illustré par les figures I.1.11 et I.1.12. La figure I.1.12 montre le profil de

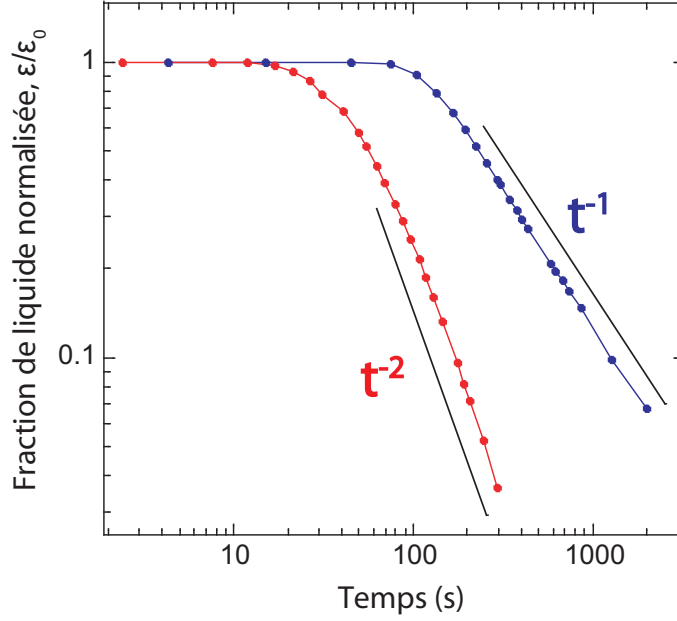


Figure I.1.11 – Evolution de la fraction liquide normalisée $\varepsilon/\varepsilon_0$ en fonction du temps à une hauteur donnée pour deux types de mousse : une ayant des interfaces mobiles avec $\varepsilon \propto t^{-2}$ et l'autre rigides avec $\varepsilon \propto t^{-1}$.

fraction liquide à différents instants dans une mousse. ε diminue d'abord en haut de la mousse, et plus on s'enfonce dans la mousse, plus cette diminution est retardée. Tout en bas, ε est très élevée car la mousse est en contact avec un réservoir de liquide, ce qui induit une remontée capillaire sur une distance $\xi \propto \frac{1}{D}$.

La fraction liquide évolue en $t^{-\alpha}$ avec $\alpha = 1$ ou 2 suivant M . Ceci a été vérifié expérimentalement (figure I.1.11). Ainsi, le drainage est plus rapide pour des interfaces mobiles constituées par exemple de tensioactifs classiques de type SDS que pour des interfaces rigides constituées par exemple de protéines.

1.3.3 Couplage drainage-mûrissement

Les équations I.1.5 et I.1.10 montrent l'influence de la fraction liquide ε et de la taille des bulles D sur les temps de mûrissement t_c et de drainage t_d . Or, le mûrissement modifie D au cours du temps et le drainage induit une variation de ε . Ainsi, il y a un couplage fort entre les mécanismes de drainage et de mûrissement dans une mousse.

Pour quantifier ce couplage, et ainsi déterminer l'importance du mûrissement pendant le drainage, nous pouvons faire le rapport entre ces deux temps :

$$\kappa = \frac{t_d}{t_c} = \frac{H\mu D_{eff} f(\varepsilon) h(\varepsilon)}{K\rho g D_0^4 \varepsilon_0^{1/\alpha}} \quad (\text{I.1.11})$$

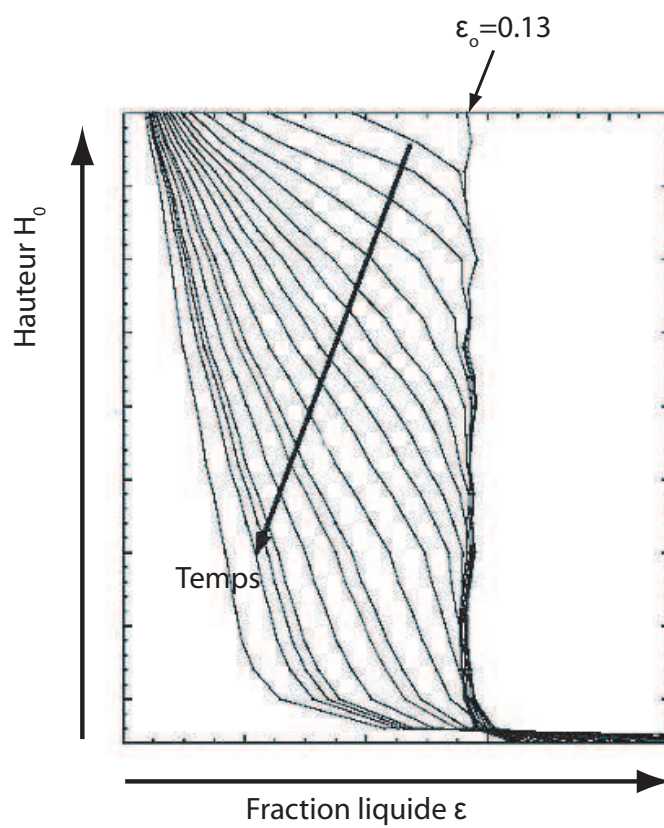


Figure I.1.12 – Position dans la mousse en fonction de la fraction liquide à différents instants au cours du drainage. La fraction liquide est au début constante sur toute la hauteur de mousse puis un gradient apparaît.

Si κ est petit ($\kappa \ll 1$), on peut considérer qu'il n'y a pas de mûrissement en cours de drainage, la taille des bulles reste constante. Si au contraire κ est grand ($\kappa \gg 1$), la taille des bulles augmente fortement en cours de drainage et celui-ci est alors accéléré par ce mûrissement simultané. Si ces deux mécanismes ont lieu simultanément ils s'amplifient mutuellement : si les bulles deviennent plus grosses, le drainage est alors plus rapide (équation I.1.10), induisant alors une mousse plus sèche et donc un mûrissement plus rapide (équation I.1.5), *etc* [2].

1.4 Rhéologie

1.4.1 Rhéologie en cisaillement et mousses

La rhéologie est la science qui s'intéresse à l'écoulement de la matière et qui cherche les liens entre les contraintes imposées et les déformations résultantes. La mousse peut être, en fonction de la sollicitation, élastique, plastique ou visqueuse. Une mousse à raser par exemple tient dans la main comme un solide et demeure élastique pour des faibles perturbations. Il est également possible de la "sculpter" en appuyant un peu plus fort dessus, ce qui correspond à un comportement plastique. Enfin, il est possible de l'étaler : elle a donc un comportement de fluide visqueux.

Des grandeurs macroscopiques traduisent le comportement d'une mousse et dépendent de la contrainte σ , de la déformation γ ou encore du taux de déformation appliqué $\dot{\gamma}$. Une contrainte est une force par unité de surface. Si l'on applique une force tangentielle à la surface de l'échantillon, nous avons une contrainte de cisaillement que l'on appellera σ . Une déformation est définie simplement comme le rapport $\gamma = u/d$ avec u le déplacement imposé et d l'épaisseur de l'échantillon (figure I.1.13). Un taux de déformation ou taux de cisaillement s'écrit $\dot{\gamma} = v/d$ avec v la vitesse de cisaillement ($v = \frac{du}{dt}$).

Pour un solide élastique, la contrainte et la déformation sont reliées par une constante appelée G ou module de cisaillement statique :

$$\sigma = G\gamma \quad (\text{I.1.12})$$

On peut représenter ce type de comportement élastique par un ressort. Pour un fluide visqueux, la contrainte et le taux de déformation sont liés par la viscosité μ :

$$\sigma = \mu\dot{\gamma} \quad (\text{I.1.13})$$

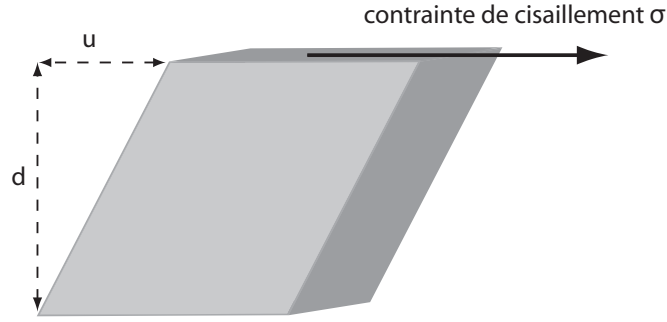


Figure I.1.13 – Représentation schématique du cisaillement d'un cube de matière. Une contrainte σ est appliquée perpendiculairement à la face supérieure du cube, la face inférieure demeurant immobile. En réponse, le cube se déforme. L'amplitude de la déformation s'écrit $\gamma = u/d$.

Ce comportement peut être symbolisé par un amortisseur. Certains matériaux possèdent une contrainte seuil σ_y correspondant à la contrainte de cisaillement maximale que l'échantillon peut subir sans s'écouler. Des associations de ces différents comportements permettent de décrire différents matériaux complexes. Par exemple, l'association en parallèle d'un amortisseur et d'une contrainte seuil nous donne $\sigma = \sigma_y + \mu\dot{\gamma}$ pour $\sigma > \sigma_y$ et $\dot{\gamma} = 0$ pour $\sigma < \sigma_y$. Cela symbolise un fluide de Bingham, modèle souvent utilisé pour représenter un écoulement stationnaire de fluide complexe à seuil.

L'un des enjeux de la rhéologie des mousses est de trouver un modèle, une loi constitutive permettant de traduire parfaitement le caractère élastique, visqueux et plastique d'une mousse à l'aide de ces outils. Cette thématique a fait l'objet de travaux récents [23, 24, 25].

La rhéologie des mousses tridimensionnelles peut être étudiée expérimentalement en utilisant un rhéomètre. La rhéologie oscillatoire consiste à regarder la réponse du matériau lorsqu'on lui applique une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 et de fréquence angulaire ω . Si la déformation est petite, et qu'il n'y a pas de comportement plastique on peut alors écrire :

$$\sigma(t) = \gamma_0 \text{Re}[G^*(\omega)e^{i\omega t}] \quad (\text{I.1.14})$$

avec

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (\text{I.1.15})$$

G^* est le module complexe. G' , la partie réelle, est appelé module de stockage ou encore module élastique. G'' , la partie imaginaire, est appelé module de perte ou encore module visqueux. Ainsi, le module complexe d'un fluide newtonien est imaginaire ($G' = 0$ et $G'' = \mu\omega$). Pour une mousse, matériau viscoélastique, le

G^* a une partie réelle et une partie imaginaire. En fonction de l'amplitude de la déformation et de la fréquence imposées, de la fraction liquide ε et de la taille des bulles D , la contribution de G' et de G'' au module total est différente. La figure I.1.14 présente des courbes de rhéologie en oscillation typiques pour une mousse en fonction de l'amplitude et en fonction de la fréquence d'oscillation. La réponse de la mousse à un balayage en amplitude nous montre qu'à la déformation seuil (ou seuil d'écoulement) γ_y , le G' passe en-dessous du G'' . La mousse une fois ce seuil passé s'écoule. Avant ce seuil, les modules élastiques et visqueux ne dépendent pas de γ . Sur la figure I.1.14(b) γ_y a été mis en évidence.

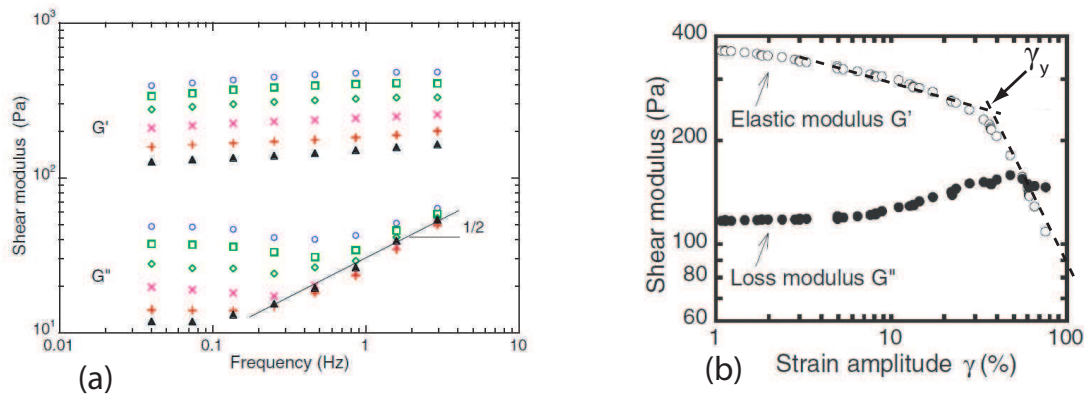


Figure I.1.14 – Courbes classiques de rhéologie des mousses, mesures de G' et G'' . A gauche : balayage en fréquence, les différentes courbes correspondent à des âges différents de la mousse (15 min pour la courbe la plus haute et 8 h pour la plus basse). A droite : balayage en amplitude, au-delà d'une amplitude seuil, G' devient inférieur G'' . Figures extraites de [26]

Lorsque l'on regarde la réponse d'une mousse à un balayage en fréquence (figure I.1.14(a)), on remarque que la mousse est un matériau plus élastique que visqueux pour cette amplitude. La réponse de la mousse ne dépend pas énormément de la fréquence de sollicitation dans une large gamme. Remarquons par ailleurs que l'allure des G' et G'' de différents matériaux “mous” (hydrogels, pâtes, émulsions...) sont très proches; la différence principale réside dans l'ordre de grandeur des valeurs trouvées. Quand la fréquence est élevée, on observe une augmentation du module visqueux ajustée par une droite de pente 1/2. Le comportement des modules viscoélastiques à la limite très basse fréquence n'est pas simple et nous y reviendrons plus loin, au chapitre III.1.

La valeur du G' dépend de la fraction liquide et de la taille des bulles. On peut écrire :

$$G' \propto \frac{\gamma}{D} g(\varepsilon) \quad (\text{I.1.16})$$

où $g(\varepsilon)$ est une fonction décroissante de ε [26, 27]. Ainsi, le mûrissement de la mousse entraînant une augmentation de D , G' diminue au cours du temps s'il n'y a pas de drainage (figure I.1.14). D'autre part, le module G' d'une mousse humide sera plus faible que celui d'une mousse sèche. Le module G'' décroît également avec la fraction liquide ε mais sa dépendance avec D n'est quant à elle pas encore comprise.

D'autres comportements rhéologiques d'une mousse peuvent être mis en évidence par des expériences en mode continu. On étudie ainsi la relaxation ou le fluage d'une mousse en imposant à l'échantillon une marche de déformation (relaxation) ou de contrainte (fluage) et en regardant l'évolution de l'autre grandeur en fonction du temps. Une expérience en mode continu permet de réaliser des rhéogrammes, en imposant la contrainte ou la déformation, à attendre l'établissement d'un régime stationnaire et à mesurer l'autre grandeur, ce qui nous donne l'évolution de σ en fonction de $\dot{\gamma}$. Ce type d'expérience permet de mesurer σ_y dans la limite $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Les expériences en mode continu permettent par ailleurs de mettre en évidence des problèmes de glissement aux parois [28]. Une autre problématique actuelle en rhéologie des mousses concerne l'apparition dans certains cas de bandes de cisaillement, d'un écoulement non homogène. Il arrive ainsi qu'il y ait coexistence de zones stationnaires et de zones cisailées au sein d'un même échantillon dans l'entrefer du rhéomètre. Lorsque la contrainte est homogène dans tout l'échantillon, dans le cas d'une géométrie cône-plan par exemple (voir partie I.2.3.3), on s'attendrait à observer un taux de cisaillement également constant. Cela n'est pas toujours vrai et dans certains cas, la variation du profil de vitesse n'est pas linéaire dans l'épaisseur de l'échantillon et des bandes de cisaillement apparaissent [29, 30, 31]. Les conditions d'apparition de cette inhomogénéité ne sont pas encore bien comprises à l'heure actuelle.

S'il est possible de considérer la mousse comme un milieu continu et de déterminer des grandeurs macroscopiques s'affranchissant de la structure interne, il est également intéressant de regarder le lien entre l'écoulement d'une mousse et le comportement individuel des bulles. Des expériences de type écoulement de Stokes permettent ainsi de déterminer le comportement d'une mousse autour d'un obstacle en regardant le champ de vitesse et la déformation individuelle des bulles avoisinantes. B.Dollet *et al.* [32, 33, 34] a par exemple étudié l'écoulement de mousses bidimensionnelles autour de divers obstacles et a pu en déduire des champs de contraintes, de déformations et de vitesses. Un exemple de ce type d'expériences est montré en figure I.1.15.

Ces expériences à deux dimensions apportent une vision différente de la rhéologie des mousses, basée sur des mesures à l'échelle de la bulle, pour déterminer des

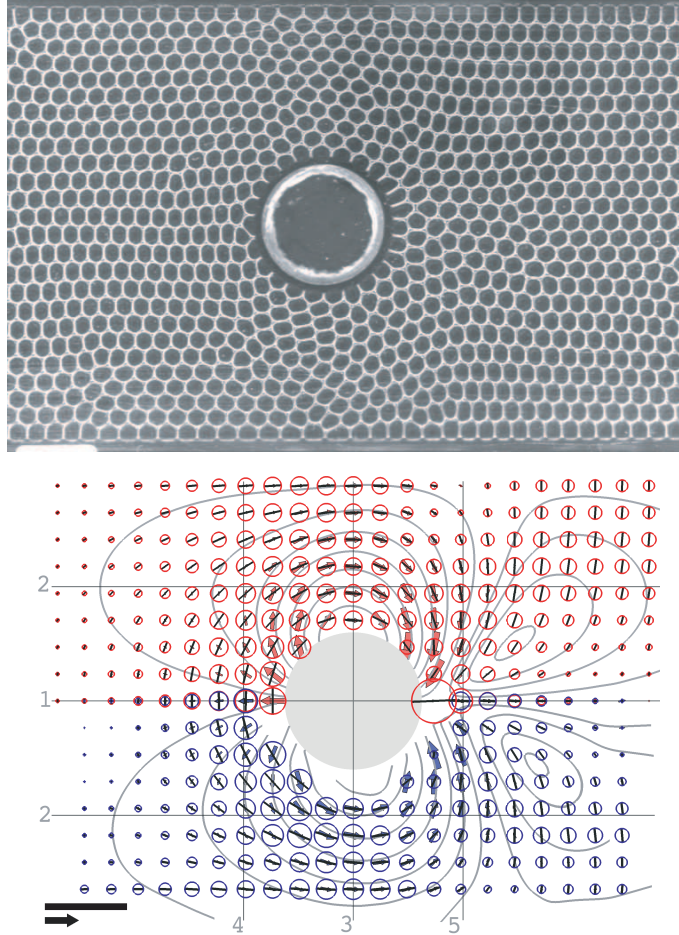


Figure I.1.15 — Expérience d'écoulement d'une mousse bidimensionnelle autour d'un obstacle. En haut : photographie vue de dessus d'une expérience ; la largeur du canal est de 10 cm et la longueur égale à 1 m (partiellement montrée) ; l'obstacle a un rayon égal à 1.5 cm. En bas : Représentation du champ de vitesse des bulles autour de l'obstacle ; les flèches bleues sont issues du traitement des données expérimentales et les flèches rouges de données provenant de calculs basés sur un modèle continu (modèle VEP de P. Saramito [24]). figure extraite de la référence [35].

comportements macroscopiques généraux. Faire des expériences de Stokes à trois dimensions [36, 37] reste très complexe et nécessite d’avoir des grosses bulles et des fractions liquides faibles.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à des mousses tridimensionnelles et décrivons un nouveau protocole de rhéologie oscillatoire permettant de compléter notre connaissance de ce domaine (voir chapitre III.1).

1.4.2 Introduction à la rhéologie interfaciale (2D)

La rhéologie interfaciale cherche de la même manière à déterminer les liens entre déformation et contrainte. Ces études se font à l’échelle de l’interface, c’est-à-dire au sein d’une monocouche de tensioactifs, polymères, protéines adsorbés à l’interface. Les mesures de rhéologie interfaciale permettent ainsi de caractériser l’interface de la solution que l’on voudra faire mousser. L’interface peut être fluide, élastique ou encore visqueuse. Les propriétés viscoélastiques d’une interface dépendent de la concentration du tensioactif et de sa solubilité ainsi que du temps caractéristique de la sollicitation mécanique. On distingue deux types de rhéologie interfaciale : la rhéologie de compression/dilatation et la rhéologie de cisaillement (figure I.1.16).

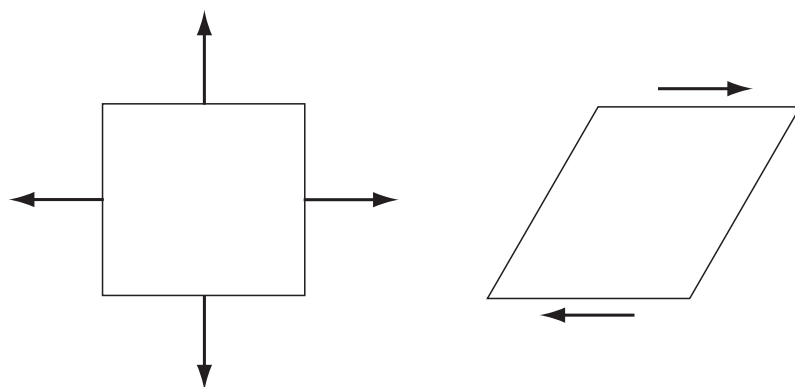


Figure I.1.16 – Représentation schématique des deux types de rhéologie interfaciale : (a) compression/dilatation (mesure de la réponse de l’interface à une modification de son aire), (b) cisaillement (mesure de la réponse de l’interface à une déformation de sa forme sans modification de son aire).

Des techniques possibles pour l’étude de la rhéologie interfaciale seront décrites dans la partie suivante (I.2.1). La rhéologie de compression/dilatation a pour objectif de tester la réponse de l’interface à des modifications de son aire. La réponse à ces contraintes est principalement liée à la capacité d’avoir des échanges de tensioactifs entre le volume et l’interface. Ces échanges sont contrôlés par la diffusion des tensioactifs en volume et l’adsorption/désorption à l’interface. Les modules élastiques et visqueux seront ici appelés E' et E'' . On écrit :

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (\text{I.1.17})$$

La partie réelle E' correspond à la contrainte en phase avec la déformation alors que la partie imaginaire E'' décrit la contrainte en déphasage (de $\pi/2$) par rapport à la déformation. Ce module de perte est directement lié à la viscosité dilatationnelle de surface $E'' = \omega\eta_d$. E' et E'' sont nuls lorsque l'interface a toujours le temps de se repeupler et d'ajuster sa concentration à l'équilibre après une modification de son aire. C'est ce qui se passe pour les très basses fréquences d'oscillation. Pour les hautes fréquences, l'interface n'a, dans tous les cas, pas le temps de réagir à une modification de son aire et l'on a alors $E^*(\omega) = E'(\omega)$.

La rhéologie interfaciale de cisaillement ressemble plus à ce qui a été décrit plus haut pour les mousses. Il s'agit ici de regarder la réponse de l'interface à une déformation de sa forme, sans modification de son aire. Cela donne des informations sur la structure et l'organisation de la couche. Les modules élastiques et visqueux correspondant sont appelés G'_i et G''_i et on écrit :

$$G_i^*(\omega) = G'_i(\omega) + iG''_i(\omega) \quad (\text{I.1.18})$$

G'_i correspondant à la contrainte en phase avec la déformation et G''_i à celle en déphasage de $\pi/2$ avec la déformation. On a $G''_i = \omega\eta_s$ avec η_s la viscosité interfaciale de cisaillement. Pour des interfaces de type Newtonien, correspondant généralement aux tensioactifs de faible masse moléculaire, cette viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement. Mais, dans les cas de couches de polymères par exemple, nous pouvons observer des comportements plus complexes, avec l'apparition de seuils d'écoulement ou, pour de grandes déformations, de rupture des couches.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Cette thèse se voulant essentiellement expérimentale, les techniques mises en oeuvre ont été nombreuses et complémentaires. Pour caractériser de la manière la plus complète possible les mousses étudiées et mettre en évidence le couplage entre les niveaux d'organisation, les différentes échelles de la mousse ont été étudiées : de l'interface liquide-air simple à la mousse en volume en passant par l'étude de films isolés. Nous décrirons ici les techniques expérimentales classiques utilisées tout au long de cette thèse ainsi que les différentes méthodes de production de mousses. Les spécificités éventuelles de ces expériences ainsi que d'autres techniques non courantes seront développées en détail dans les parties concernées (par exemple les montages utilisés dans la partie III.2). Nous commencerons la description des différentes techniques expérimentales par celles concernant l'échelle de l'interface liquide-air pour remonter ensuite progressivement vers l'étude de la mousse en volume.

2.1 Interface liquide-air

2.1.1 Mesure de la tension superficielle

De nombreuses techniques existent pour mesurer la tension superficielle d'un liquide [38] et peuvent être classées en deux groupes : techniques de mesure de forces (mesure de la force nécessaire à l'arrachement d'un objet de la surface du liquide par exemple) et techniques de mesure de forme, dont il sera question ici. Nous utiliserons dans notre cas un appareillage commercialisé par la société Teclis appelé TrackerTM (tensiomètre à goutte) [39] qui permet de faire des mesures dynamiques de tension superficielle en analysant la forme prise par une goutte d'aire constante au cours du temps.

Une seringue est fixée verticalement et un moteur, par le biais d'une vis sans fin, permet la montée et descente du piston et donc la fabrication de gouttes

de volume contrôlé. L'aiguille de la seringue est placée à l'intérieur d'une cuve permettant de contenir un liquide ou de récupérer les gouttes éjectées. Pour la visualisation, une lampe à intensité variable ainsi qu'une caméra CCD munie d'un objectif télécentrique sont placés dans l'alignement de la cuve. On accède donc en temps réel à une visualisation de la goutte. Le programme permet en outre de contrôler précisément l'aire (surface projetée) ou le volume de la goutte, de remonter aux différents paramètres géométriques et par conséquent d'obtenir l'évolution de la tension de surface au cours du temps (figure I.2.1). Le temps de mesure est légèrement supérieur à 1 s et la tension de surface est donnée avec une précision de $0.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

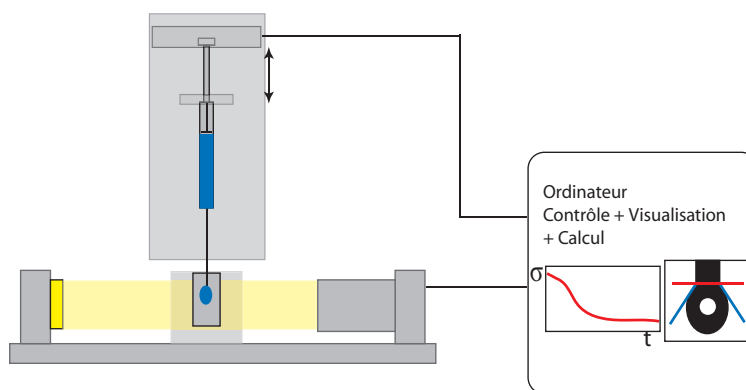


Figure I.2.1 — Schéma du TrackerTM. Le piston d'une seringue fixée verticalement peut être déplacé par l'intermédiaire d'un boîtier de contrôle relié à un ordinateur. Des gouttes de taille contrôlée sont ainsi formées dans la cuve fixée sur un banc de mesure. La cuve est éclairée à l'aide d'une lampe d'intensité variable et une caméra CCD munie d'un objectif télécentrique filme l'évolution de la forme de la goutte. Le logiciel WinDrop fourni par la société Teclis permet la visualisation, le contrôle et la mesure de la tension de surface au cours du temps. Sur ce schéma, le dispositif est dans la configuration goutte pendante.

Il est possible d'utiliser cet appareil dans différentes configurations : goutte pendante en utilisant une seringue droite pour les cas où le fluide placé dans la seringue est plus dense que celui de la cellule (goutte de liquide dans de l'air ou goutte d'eau dans de l'huile par exemple), bulle ou goutte montante en utilisant cette fois-ci une seringue courbée pour les cas où le fluide placé dans la seringue est moins dense que le fluide de la cellule (bulle d'air dans un liquide ou goutte d'huile dans de l'eau par exemple).

Chacune de ces configurations a ses avantages et ses inconvénients. En goutte pendante, les mesures sont très sensibles aux perturbations extérieures, et la goutte formée peut souvent remonter sur l'aiguille si celle-ci n'est pas suffisamment propre, on préférera donc lorsque cela est possible travailler en configuration bulle montante. Cependant, lorsqu'une faible quantité de solution est disponible, il est plus simple

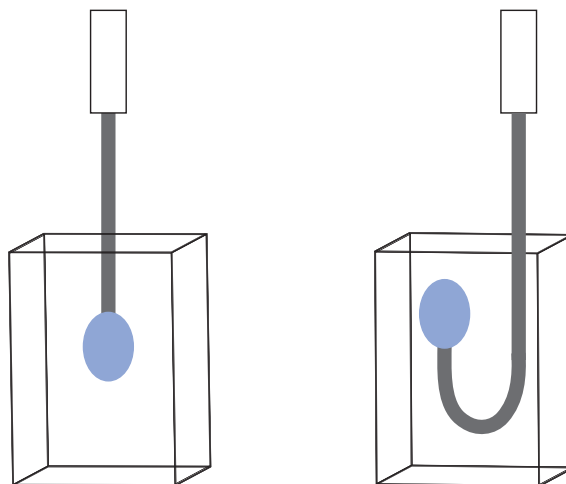


Figure I.2.2 – Configuration goutte pendante (à gauche) et goutte/bulle montante (à droite).

d'utiliser la première technique où il suffit d'avoir quelques millilitres de solution dans la seringue. Dans le cas où le liquide étudié n'est pas transparent, il est nécessaire, cela va de soi, de se placer également en configuration goutte pendante.

La méthode de calcul se base sur une étude du contour de la goutte. La forme prise par la goutte est en effet reliée à la tension de surface du liquide : la forme d'ampoule que prend naturellement la goutte est la conséquence de la concurrence de deux forces opposées, la force liée à la tension superficielle et le poids. Un nombre sans dimension, le nombre de Bond, permet de rendre compte de la compétition entre ces deux forces et s'écrit :

$$B = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R^2}{\sigma} \quad (\text{I.2.1})$$

avec $\Delta\rho$ la différence des masses volumiques des deux fluides, g l'accélération de la pesanteur, σ la tension de surface et R le rayon de la goutte. La tension superficielle de l'eau étant plus élevée que celle d'une solution de tensioactifs, le rapport poids/forces interfaciales et donc le nombre de Bond B est plus faible. Une goutte d'eau, pour un même volume, a donc une forme plus sphérique qu'une goutte de tensioactifs. Le nombre de Bond idéal est d'environ 0.2. Pour cette valeur de B , la goutte a la forme idéale pour assurer la meilleure précision de mesure et la meilleure détection des variations.

La tension de surface décroît dans un premier temps avant de se stabiliser à la valeur d'équilibre. La forme de la goutte évolue et B augmente au cours du temps. Ceci est important à prendre en compte lors du choix de son volume : si celui-ci est trop important au début, la goutte risque, à force de s'étirer, de se détacher avant

la stabilisation.

Avant chaque série de mesure, la vérification de la propreté de la seringue et de l'aiguille se fait en mesurant la tension superficielle d'une goutte d'eau Millipore. Si celle-ci diverge trop de la valeur attendue de $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, ou si elle n'est pas immédiatement stable, cela signifie que la propreté est insuffisante et que les mesures risquent d'être faussées. Cette technique nécessite donc quelques précautions, nécessaires à la validité des résultats trouvés.

2.1.2 Rhéométrie de dilatation-compression

Le tensiomètre à goutte a une fonctionnalité très intéressante, allant au-delà des simples mesures de tension de surface. Le dispositif permet à partir du contrôle continu de l'aire ou du volume de la goutte de réaliser des séries de gonflages/dégonflages avec une amplitude et une fréquence imposées. On peut donc mesurer la tension de surface en réponse à ces oscillations de l'interface liquide/air (figure I.2.3).

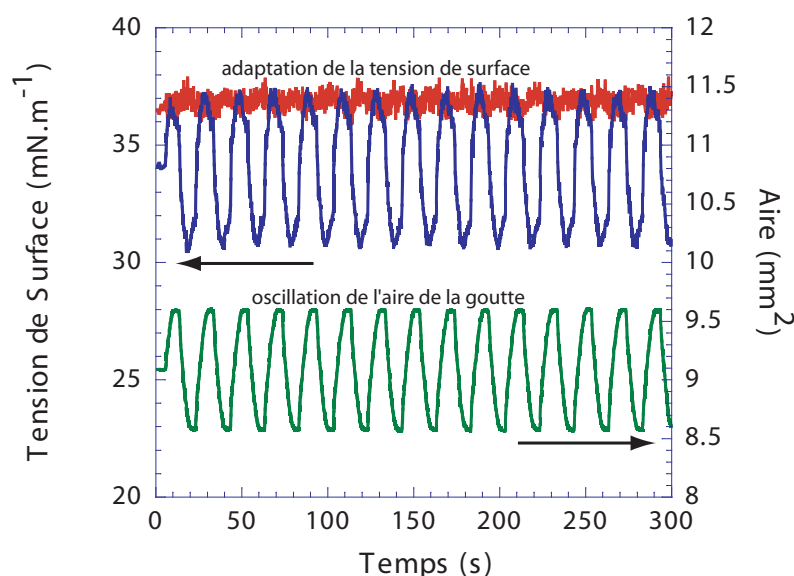


Figure I.2.3 – Courbes expérimentales de rhéologie de dilatation/compression. La courbe en vert (en bas) représente l'oscillation contrôlée de l'aire de la goutte. Les courbes en rouge et bleu montrent la réponse de l'interface des gouttes à cette oscillation. Pour la courbe rouge, l'oscillation de l'aire n'entraîne pas de modification de la tension de surface : l'adsorption/désorption des molécules à l'interface se fait donc très rapidement et l'interface n'est par conséquent pas viscoélastique. Dans le cas de la courbe bleue, l'oscillation de la tension de surface nous montre que l'interface est viscoélastique. A titre indicatif, on trouve ici $E \approx 43.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

Cette technique permet donc de réaliser des mesures de rhéologie dilatationnelle (de compression/dilatation). Lorsque la modification de l'aire projetée (ou volume) de la goutte n'influe pas sur la tension de surface, on peut alors dire que notre système n'est pas viscoélastique. Les tensioactifs présents à l'interface s'adsorbent et se désorbent à volonté et très rapidement. Dans le cas où nous observons des oscillations de la tension de surface suivant plus ou moins les variations d'aire, le système est viscoélastique. Les objets présents à l'interface (protéines, tensioactifs, polymères...) mettent un certain temps à réagir et à quitter la surface de la goutte. L'amplitude de la variation de tension de surface ainsi que le décalage avec la sollicitation (phase) permettent de remonter aux différentes contributions élastique et visqueuse. Nous appelons E' et E'' les modules élastiques et visqueux de l'interface soumise à des dilatations et compressions [40] (voir le paragraphe I.1.4.2). Ce dispositif permet d'accéder à des amplitudes comprises entre 1% et 40% environ et à des périodes comprises entre 5 s et 40 s.

2.1.3 Rhéométrie de cisaillement

Là où la rhéologie de dilatation/compression teste essentiellement la dynamique d'adsorption/désorption de tensioactifs à une interface, la rhéologie de cisaillement consiste à observer la réponse d'une monocouche (résistance, élasticité...) à une déformation, sans modification de l'aire de l'interface. On ne s'intéresse donc pas à des processus liés aux mouvements de tensioactifs entre la surface et le volume mais à des mécanismes liés à la structure même de la couche et à son organisation.

Cisailler uniquement l'interface entre deux fluides n'est pas chose aisée, et il faut donc un outil bien spécifique. Nous utilisons ici un rhéomètre Anton-Paar MCR301 associé à un outil appelé "bicône" avec une cuve spécifique. La figure I.2.4 présente le schéma du montage. Le bicône est très effilé à ses extrémités. Il permet de créer une déformation localisée à l'interface : l'interface est en effet plus déformée que l'ensemble du volume situé en-dessous. La position du bicône doit être parfaitement bien réglée : l'outil ne doit pas être recouvert par le liquide et la partie effilée ne doit pas non plus se retrouver au dessus du liquide. La validité des mesures dépend très fortement du bon positionnement avant l'expérience en elle-même.

Dans un premier temps, le logiciel Rheoplus associé au rhéomètre nous donne des données volumiques (viscosité, G' , G'' ...) alors que nous cisailons essentiellement l'interface. Le logiciel permet de faire un traitement des données grâce auquel la contribution du volume peut être soustraite. Pour cela, il est nécessaire de connaître la viscosités des fluides de part et d'autre de l'interface (μ_1 et μ_2), les hauteurs des deux fluides (H_1 et H_2) et les dimensions du dispositif de mesure (le bicône R_{ms}

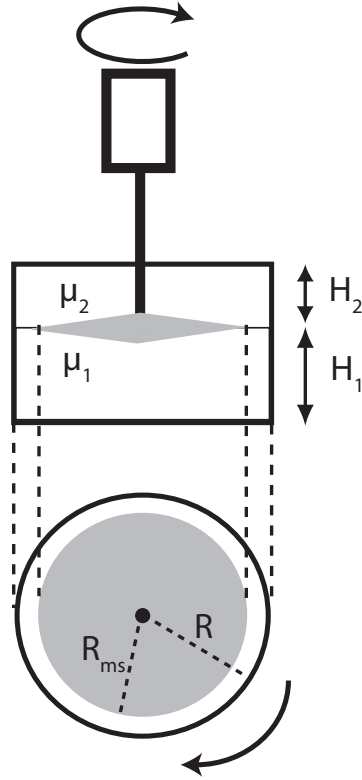


Figure I.2.4 – Dispositif de rhéologie interfaciale de cisaillement. Il s’agit d’une géométrie de Couette interfaciale.

et la cuve R). En effet, si nous étudions dans cette thèse uniquement des interfaces liquide-air, cette technique permet également de mesurer les propriétés d’interfaces liquide-liquide. Dans notre cas, la distance entre les parois de la cuve et l’extrémité du bicône ($R - R_{ms} = 6 \text{ mm}$) est beaucoup plus faible que la distance bicône-fond de la cuve ($H_1 \approx 25 \text{ mm}$). Le taux de cisaillement de l’interface est donc beaucoup plus élevé que le taux de cisaillement du volume dans son ensemble. Les détails de la technique de séparation de la contribution du volume aux propriétés viscoélastiques de l’interface sont décrits dans les références [41, 42, 43, 44] qui ont servi de base à la méthode de calcul du logiciel.

L’utilisation de cet outil comprend donc trois étapes : le positionnement précis du bicône, la mesure de données volumiques et enfin l’extraction de la réelle contribution interfaciale en tenant compte des propriétés du liquide. Nous mesurons ainsi les modules élastique et visqueux interfaciaux de cisaillement que l’on appellera G'_i et G''_i respectivement.

2.2 Film

2.2.1 Balance de film

Entre l'échelle de l'interface liquide-air et la mousse se trouve celle du film unique [45]. Un film est obtenu en rapprochant deux interfaces liquide-air et l'information qu'apporte son observation complète de manière appréciable les études sur l'évolution d'une mousse. En effet, dans un film, le liquide est fortement confiné entre les deux interfaces. Donc, l'étude d'une interface unique, ne rendant pas compte de ce confinement, n'est pas forcément suffisante pour expliquer les observations faites lors de l'évolution d'une mousse.

Pour former un film liquide unique tendu sur un support, deux types de cellules peuvent être utilisées : un poreux percé ou une cellule dite "de Scheludko" [46, 47] (figure I.2.5). Nous utiliserons dans cette thèse la deuxième solution car elle présente un avantage non négligeable, à savoir la présence d'un réservoir de liquide nous permettant de réaliser des films successifs sans manipulation du dispositif expérimental.

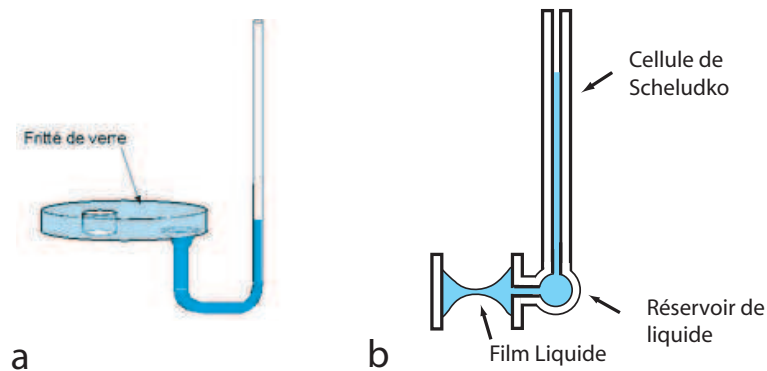


Figure I.2.5 – Deux types de cellules pouvant servir à former et étudier des films uniques. a) Poreux percé d'un trou millimétrique. b) Cellule de Scheludko [46] : le trou millimétrique est relié à un réservoir de liquide permettant des expériences successives. Le nettoyage de ce type de cellule est également plus simple.

Le principe dans les deux cas est de former un film en amincissant le ménisque formé dans le trou millimétrique au bout du tube en verre ou dans le poreux. Pour cela, la cellule est placée dans une enceinte étanche de pression interne contrôlable (figure I.2.6). Une fois le ménisque formé, une pression plus forte est appliquée, permettant l'amincissement du film. L'observation du film est réalisée à l'aide d'un microscope. Le réglage de la température est réalisé à l'aide d'une circulation de liquide à l'intérieur de la paroi de l'enceinte et d'un bain thermostaté. Ainsi, à chaque instant, la température et la pression sont connues. Un interfaçage réalisé

sous Labview permet de contrôler la pression, la prise des images et d'observer en direct le film étudié.

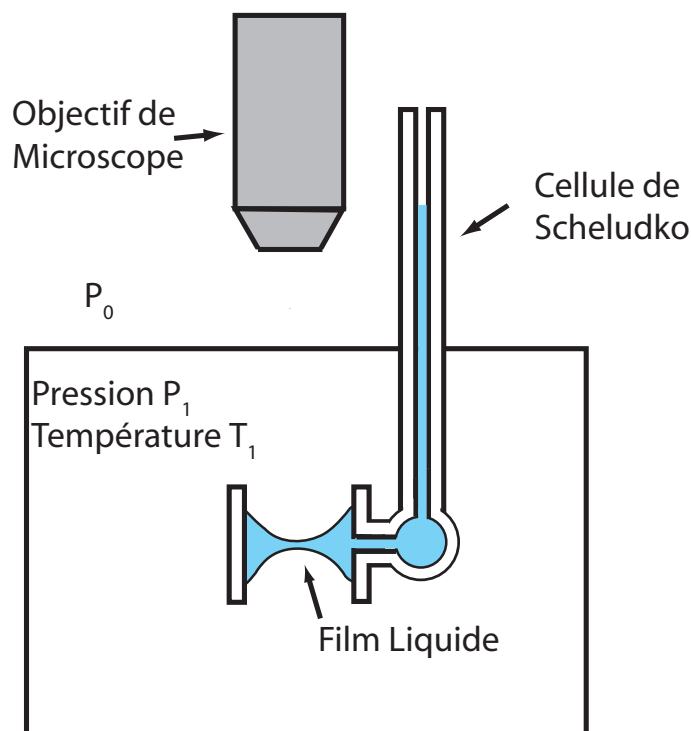


Figure I.2.6 – Montage expérimental pour l'observation et l'étude de films uniques. La pression et la température de l'enceinte sont contrôlables.

Ces expériences permettent de mesurer par interférométrie l'épaisseur du film formé. Dans le cadre de cette thèse, la réalisation de films uniques nous donnera une information qualitative de la texture des films formés et de la rhéologie à l'intérieur de ceux-ci. Il sera ainsi possible de savoir si le film est plutôt fluide ou visqueux, en observant le mouvement du liquide à l'intérieur de celui-ci ; ou encore si il est homogène ou hétérogène, en observant si la couleur du film est plutôt uniforme et régulière, ou alors très irrégulière avec des agrégats. Ces expériences permettent également d'avoir une idée de la stabilité des mousses tridimensionnelles : si le film casse rapidement et si il est difficile de l'amincir, la mousse sera plutôt instable. Il faut cependant garder à l'esprit qu'un film dans le cadre de cette expérience est formé relativement doucement alors que ceux formés lors de la fabrication d'une mousse le sont plus violemment.

2.3 Mousse

2.3.1 Production

Une mousse peut être produite par différentes méthodes, chacune ayant ses avantages et inconvénients, et conduisant à des fractions liquides et des tailles de bulles initiales différentes. Nous décrirons ici les techniques utilisées au laboratoire pour mélanger une solution moussante et un gaz en vue d’obtenir une mousse aux caractéristiques bien contrôlées. Notons qu’il existe d’autres techniques de production que celles présentées ici, comme par exemple les techniques de microfluidique [48, 49], mais nous nous consacrerons uniquement à celles employées durant cette thèse.

2.3.1.1 Bullage

Une technique très souvent utilisée pour créer des mousses consiste à injecter de l’air via un poreux dans une solution moussante (figure I.2.7).

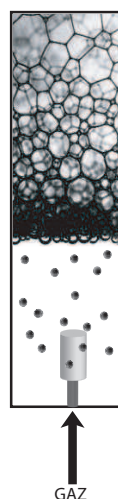


Figure I.2.7 – Technique de bullage à travers un fritté de verre. La porosité du fritté ainsi que le débit de gaz sont contrôlés.

Un fritté de verre est placé en bas de la colonne d’étude de la mousse et est relié à une pompe ou d’une manière plus générale à un gaz sous pression. Le débit d’air peut être contrôlé à l’aide d’un débitmètre. La porosité du fritté fixe la taille des bulles et devra donc être choisie en fonction de la gamme souhaitée.

Cette technique permet de fabriquer une mousse sans avoir nécessairement besoin d’une grande quantité de liquide, ce qui est appréciable lorsque les produits utilisés pour fabriquer la solution moussante sont rares. La mousse est créée progressivement et monte à vitesse plus ou moins rapide dans la cellule, ainsi, le liquide draine

pendant la production, ce qui conduit à un gradient de fraction liquide initiale et donc à une situation non idéale. Ce problème peut dans certains cas être préjudiciable à l'étude du drainage, et est renforcé si le liquide a des propriétés dépendant du temps. La fabrication d'une mousse par bullage permet d'explorer de grandes gammes de tailles de bulles (de $100\text{ }\mu\text{m}$ au mm ou plus) et de fractions liquides en jouant sur la porosité et sur le débit de gaz.

2.3.1.2 Mélangeur turbulent

Une autre des techniques consiste à mélanger du gaz et du liquide sous pression. Le mélangeur turbulent est inspiré des dispositifs utilisés pour l'extinction des incendies. Le coeur du système, décrit en figure I.2.8, consiste en une jonction-T (mélangeur) où un jet rapide de solution moussante est mêlé de manière contrôlée à un flux de gaz sous pression [50]. Le gaz sous pression est directement obtenu à l'aide d'une bouteille de gaz comprimé et d'un débitmètre. Pour obtenir un jet rapide de solution moussante, le liquide est mis sous pression (5 bars) à l'intérieur d'une bonbonne. Toutes les pressions peuvent être contrôlées à l'aide de jauges et de débitmètres. Une valve de sécurité permet à tout instant de remettre la bonbonne sous pression atmosphérique. Il est possible, en ajoutant des bifurcations au système, de faire sortir la mousse par deux tuyaux différents indépendamment ou simultanément : cela s'avère très pratique pour effectuer des mesures simultanées en rhéologie ou en drainage, les tuyaux pouvant se fixer sous certaines géométries du rhéomètre et à la base des différentes cellules d'étude du drainage. Le passage du liquide à grande vitesse $v \approx 40\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à travers la constriction de diamètre $l = 0.7\text{ mm}$ de la jonction-T induit un écoulement de nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho v l}{\mu} \approx 3.10^4 \gg 3000$ et donc très turbulent. Le mélange liquide/gaz s'effectue ainsi dans le tube final après la jonction-T.

En faisant varier les différentes pressions dans le système et plus particulièrement l'arrivée de gaz à la jonction-T, une grande gamme de fraction liquide peut-être explorée. Il est ainsi possible de fabriquer des mousses relativement sèches ($\varepsilon \approx 2\%$) jusqu'à des mousses très humides (liquides bulleux). Ce système nécessite un étalonnage préliminaire ainsi qu'une recherche des meilleurs paramètres (longueur de tuyaux, etc) pour obtenir des mousses de qualité. Le diamètre des bulles initial D_0 obtenu avec ce dispositif est constant, fixé aux alentours de $100\text{ }\mu\text{m}$, et ne dépend pas de la solution utilisée. La polydispersité est identique à celle d'une mousse à raser.

L'avantage de ce système réside dans la grande gamme de fraction liquide pouvant être explorée ainsi que dans la vitesse de production de la mousse ($100\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ environ), ce qui permet d'avoir un temps de début de drainage t_0 bien déterminé (contrairement à la méthode de bullage). La fraction liquide initiale ε_0

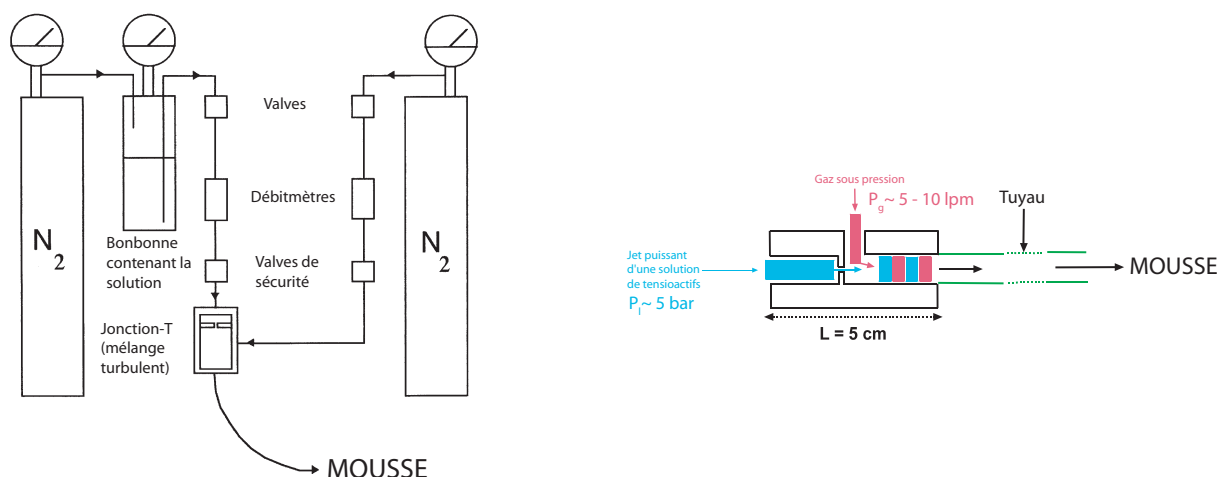


Figure I.2.8 – A gauche : Schéma du dispositif complet de la machine à mousse (extrait de [50]). A droite : Gros plan sur la jonction-T (mélangeur)

est par ailleurs uniforme. Ce dispositif permet donc d'obtenir des mousses bien contrôlées (t_0 , D_0 , ε_0) ayant une faible polydispersité. En revanche, il est nécessaire d'avoir au minimum 1 L de solution à placer dans la bonbonne, ce qui n'est bien entendu pas idéal lorsque les produits sont disponibles en quantité limitée, ou lorsqu'il n'est pas nécessaire de produire plusieurs litres de mousse.

2.3.1.3 Système à double seringue

Il s'est parfois avéré inutile pour certaines mesures de produire une grande quantité de mousse. Nous avons ainsi souhaité réaliser un dispositif permettant d'obtenir des mousses homogènes de petites bulles et de fractions liquides variables, produites rapidement, permettant ainsi d'avoir un temps de début de vieillissement bien déterminé. En bref, nous souhaitons disposer de tous les avantages de la machine à mousse sans ses inconvénients principaux. Pour cela, nous avons utilisé un système consistant en deux seringues de même volume reliées par un tuyau (figure I.2.9). L'une des seringues sert à prélever la quantité de liquide souhaitée. Le piston est ensuite tiré au maximum et les deux seringues sont reliées. Le liquide et l'air sont poussés à la main à travers la constriction formée par le tuyau servant donc à mélanger le tout. Après plusieurs allers et retours, une mousse bien homogène remplit l'ensemble de la seringue et peut-être utilisée.



Figure I.2.9 – Double seringue : deux seringues sont placées face à face et reliées par un tuyau. Après plusieurs allers et retours des pistons, une mousse homogène est créée.

La fraction liquide de ces mousses est bien connue, car nous connaissons la quantité de liquide prélevée et la quantité totale de mousse produite. Nous avons pu réaliser des mousses dont le diamètre des bulles initial était proche de $70\text{ }\mu\text{m}$. La taille de la seringue détermine le volume total de la mousse, nous avons utilisé essentiellement des seringues de 5, 10 et 25 mL.

2.3.2 Conductimétrie

Une fois la mousse produite, par l'une des méthodes décrites ci-dessus, il s'avère très intéressant d'étudier la manière dont elle draine, c'est-à-dire de connaître à chaque instant la fraction liquide à différentes hauteurs de mousse $\varepsilon(z, t)$. La technique de conductimétrie est largement employée pour les études de drainage des mousses [3] mais également d'un point de vue plus général pour déterminer les proportions volumiques de milieux dispersés. Elle consiste à mesurer la conductance d'un matériau soumis à une tension électrique.

Le montage consiste en un pont RLC Stanford Research Systems Model SR715 en fixant la fréquence à 1 kHz et l'amplitude à 1 V. L'appareil peut mesurer différents paramètres de composants passifs : résistance (R), capacité (C), inductance (L) notamment. Nous l'utiliserons ici pour mesurer la résistance entre deux électrodes, séparées par de la mousse. Cette mesure nous permet ensuite de remonter à la conductance, nous donnant ainsi une information sur la fraction liquide (ε). En effet, le liquide contenu dans la mousse est conducteur ; ainsi, plus la mousse sera humide moins la résistance sera élevée. Avec ce type de dispositif (électrodes indépendantes), la mousse peut-être représentée par un circuit RC en parallèle [3]. Une loi empirique (équation I.2.2) permet de remonter directement à la fraction liquide à partir de ces mesures.

$$\varepsilon = \frac{3\sigma(1 + 11\sigma)}{1 + 25\sigma + 10\sigma^2} \quad (\text{I.2.2})$$

σ étant la conductivité relative, $\sigma = \sigma_{mousse}/\sigma_{liquide}$. La conductivité du liquide $\sigma_{liquide}$ doit être déterminée séparément dans les mêmes conditions. Cette loi a été déterminée par Feitosa *et al.* [51] en prenant en compte une grande quantité de données, sur des gammes de fraction liquide très variées ($\varepsilon \approx 2 - 80\%$) et est donc tout à fait valable pour nos études (figure I.2.10).

Pour obtenir une information sur l'évolution de la fraction liquide sur toute une hauteur de mousse, il est nécessaire de pouvoir effectuer des mesures à différents endroits de la colonne. Pour la plupart de nos cellules, nous avons réparti dix paires

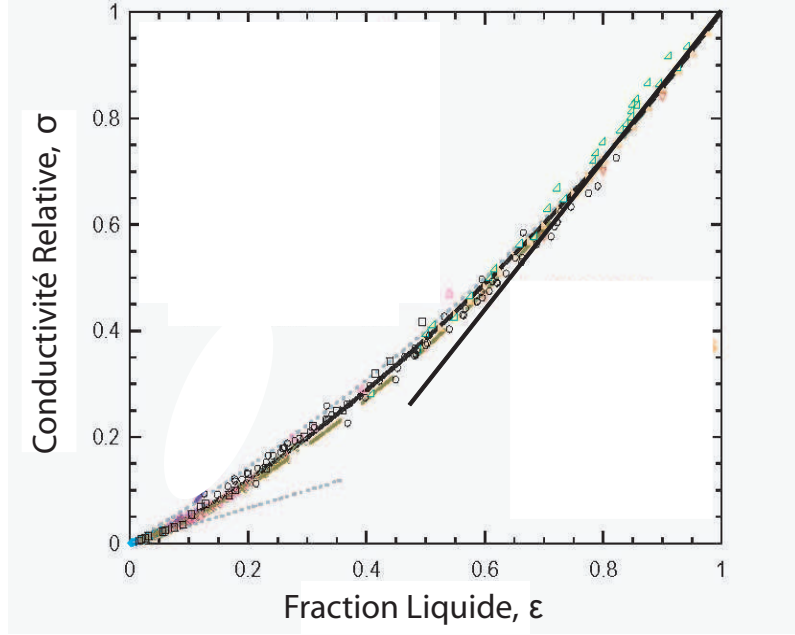


Figure I.2.10 – Conductivité relative en fonction de la fraction liquide pour différentes séries de données obtenues par différentes équipes. Les points sont bien ajustés par l'équation I.2.2 [51].

d'électrodes de section 2 mm^2 et de longueur 9 mm sur toute la hauteur (40 cm), séparées d'une distance de 3 cm. La longueur immergée est comprise entre 2 et 5 mm et est identique pour toutes les paires d'électrodes lors d'une expérience. Etant donné la forme ovoïdale des lignes de champ entre deux électrodes d'une même paire, il est nécessaire pour la validité des mesures que deux paires soient séparées d'une distance suffisante, ce qui est le cas pour nos systèmes [52]. Entre les différentes séries d'électrodes et le pont RLC, un multiplexeur associé à un programme informatique sous LabVIEW 8.5 permet de sélectionner chacune des paires successivement (figure I.2.11).

On peut ainsi balayer toute la hauteur de la cellule de mesure en six secondes environ, une mesure à un point donné nécessitant 600 ms. Le programme LabVIEW permet en outre de réduire le nombre d'électrodes utilisées ainsi que de régler les paramètres de temps de mesure (entre chaque paire) et d'ajouter si besoin un temps d'attente entre deux balayages successifs, ce qui est appréciable lors de l'étude de mousses évoluant lentement.

2.3.3 Rhéométrie

La rhéométrie a été très souvent utilisée au cours de cette thèse, tant pour apporter une contribution à la problématique actuelle de rhéologie des mousses

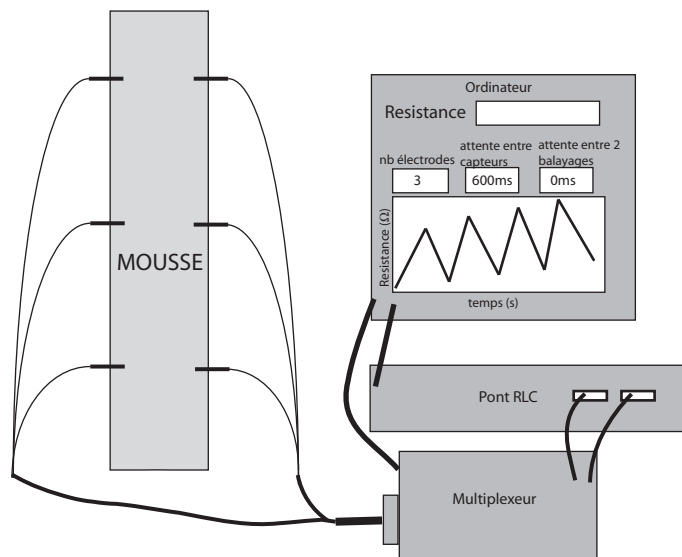


Figure I.2.11 – Dispositif expérimental servant à l’étude du drainage d’une mousse liquide (méthode de conductimétrie). Pour plus de simplicité, seules trois paires d’électrodes sont indiquées sur le schéma. Un multiplexeur associé à un pont RLC et à un ordinateur permet la mesure à plusieurs endroits de la résistance électrique. L’interfaçage permet en outre de choisir le nombre de paires d’électrodes à prendre en compte, le temps d’attente entre chaque paire ainsi qu’entre chaque balayage.

liquides, que pour étudier nos nouvelles mousses et comprendre l’importance de la physico-chimie dans le comportement de celles-ci.

Nous avons utilisé un rhéomètre Anton Paar (MCR301) qui nous sert également pour la rhéologie interfaciale de cisaillement présentée plus haut. Différents outils de mesures peuvent être fixés sur le rhéomètre et nous permettent d’accéder aux propriétés rhéologiques de systèmes variés. De manière générale, un rhéomètre mesure la réponse d’un échantillon à une contrainte qui lui est appliquée [53, 54]. A partir de la mesure d’un couple, d’un déplacement et des paramètres géométriques du système, le logiciel associé (Rheoplus) peut calculer toutes les données : contrainte, déformation, taux de cisaillement puis viscosité, modules viscoélastiques *etc.* (voir I.1.4).

Nous disposons de plusieurs systèmes de mesure commerciaux : plan rugueux, cône lisse, associés à une plaque immobile lisse, ainsi que de cylindres coaxiaux de type Couette. Tous sont reliés à un système Peltier permettant de contrôler la température. Pour l’étude de mousses, ces systèmes commerciaux ne sont pas adaptés, d’une part car ils sont lisses et n’assurent donc pas l’absence de glissement aux parois, et d’autre part à cause de leur petite taille (7.5 cm de diamètre pour le plan et le cône lisse).

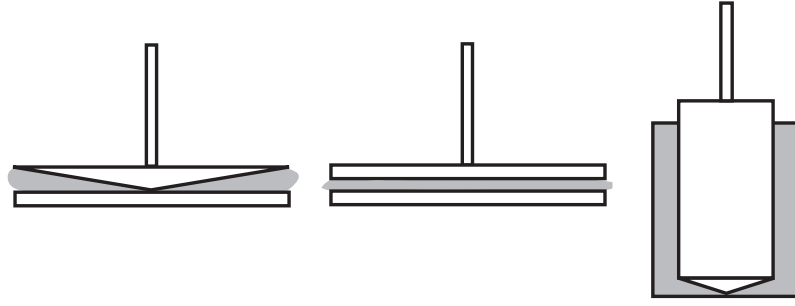


Figure I.2.12 – Différentes géométries utilisées en rhéométrie. De gauche à droite : cône-plan, plan-plan et dispositif de Couette (cylindre).

Un cône rugueux ainsi que le plan rugueux lui étant associé ont donc été réalisés au laboratoire. La rugosité ayant été réalisée en grattant la surface de plexiglas, n'est pas contrôlée mais est suffisante pour assurer une absence de glissement dans des gammes de déformation raisonnables.

2.3.4 Diffusion multiple de la lumière - Diffusion-Wave Spectroscopy

2.3.4.1 Principe et description de la technique

Certains matériaux comme le lait ou la mousse (de petites bulles) sont de couleur blanche. Cela est dû à la présence, en concentration élevée, d'éléments diffusant la lumière incidente, interférant dans toutes les directions de l'espace (diffusion multiple). Dans le cas de la mousse, les diffuseurs sont les nombreuses interfaces liquide-air délimitant les bulles.

Ainsi, en étudiant la propagation de la lumière dans une mousse il est possible de remonter à des informations sur l'évolution du diamètre des bulles et la dynamique de mûrissement [55]. Les techniques de diffusion multiple permettent d'observer ce type de matériau d'un point de vue mésoscopique (à l'échelle de la bulle).

On peut considérer dans un tel milieu que les chemins de propagation de la lumière sont comparables à une marche aléatoire de photons : la propagation est linéaire entre deux diffuseurs et change de direction lorsque la lumière rencontre l'un d'entre eux. Ce changement de direction est dû dans le cas des mousses à une réfraction ou une réflexion. Les directions de propagation avant et après la rencontre avec un diffuseur sont corrélées. Pour que celles-ci deviennent indépendantes de la direction initiale, un certain nombre de diffusions est nécessaire. La longueur caractéristique l^* (libre parcours moyen de transport) représente la distance moyenne parcourue par un photon pour qu'il perde la mémoire de la direction de propagation

initiale. On représente ainsi la trajectoire d'un photon ou d'une onde lumineuse par une marche aléatoire de pas de longueur l^* dont les directions sont statistiquement indépendantes. Dans le cas des mousses, ce l^* est lié à la fraction liquide et à la taille des bulles et s'écrit en première approximation :

$$l^* \propto \frac{\langle D \rangle}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (\text{I.2.3})$$

Ainsi, plus la mousse est sèche et/ou la taille des bulles importante, plus le l^* sera grand, et inversement. Typiquement, pour $\varepsilon = 10\%$, $l^* = 3.5D$.

La diffusion multiple de lumière (Diffusing-Wave Spectroscopy ou DWS en anglais) [56] permet de sonder différents matériaux diffusants (émulsions, mousses...) et de déterminer leur dynamique interne [57]. Lorsque l'on éclaire avec un faisceau de lumière cohérente un milieu turbide aléatoire, on peut observer à la surface des petites taches d'intensités lumineuses différentes et appelées "speckles" en anglais, "tavelures" en français (figure I.2.13). Ceci est dû aux interférences entre les différents chemins de propagation de la lumière cohérente menant au point d'observation, c'est-à-dire à une tache de speckle. Les taches observées correspondent donc à une figure d'interférence aléatoire.

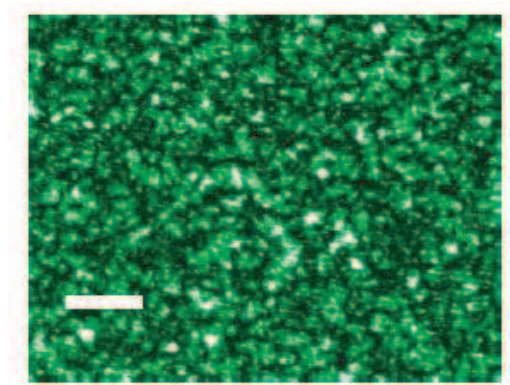


Figure I.2.13 – Figure de speckles. La barre d'échelle correspond à 0.02 mrad (extrait de la référence [1]p.249).

Lorsque le matériau sondé présente une dynamique interne (réarrangements T1 consécutifs au mûrissement dans le cas d'une mousse), la structure interne se modifie au cours du temps et par conséquent les chemins optiques varient. Il en résulte une variation de la figure d'interférence observée : l'intensité des speckles fluctue au cours du temps. C'est là que réside le principe général de cette technique. A partir des variations d'intensité observées, il est possible de remonter à la dynamique interne

propre au matériau étudié.

L'échantillon étudié est illuminé par un faisceau laser. La lumière diffusée est ensuite collectée à l'aide d'une fibre optique par un photomultiplicateur. Deux configurations expérimentales sont possibles : détecter les photons ayant traversé l'échantillon (transmission) ou ceux qui ressortent du côté éclairé (rétrodiffusion) (figure I.2.14).

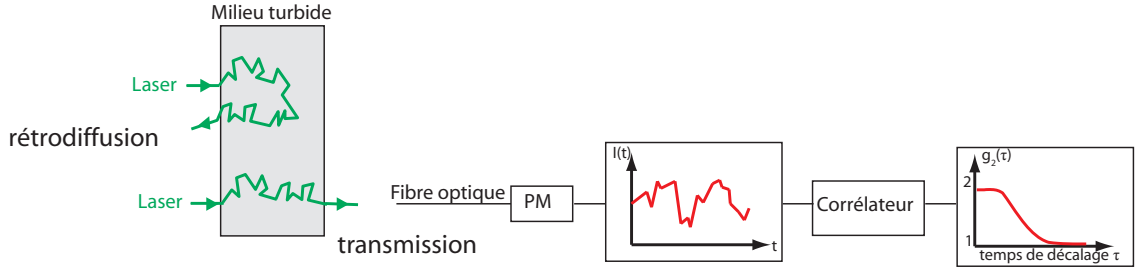


Figure I.2.14 – Configurations possibles pour la mesure de DWS (rétrodiffusion et transmission) et représentation simplifiée d'un montage de DWS. Pour les deux configurations, le photomultiplicateur (PM) mesure l'intensité lumineuse d'un speckle et le corrélateur détermine à partir de ces mesures la fonction de corrélation $g_2(\tau)$.

Sur un échantillon épais, on préférera généralement travailler en rétrodiffusion, même si la zone sondée est alors plus petite qu'en transmission. L'analyse du signal est la même pour les deux configurations et se fait à l'aide d'un corrélateur, permettant à partir de la mesure de l'intensité lumineuse au cours du temps $I(t)$ de calculer directement sa fonction d'autocorrélation temporelle $g_2(\tau)$:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (\text{I.2.4})$$

où $\langle . \rangle$ représente une moyenne temporelle sur le temps de la mesure.

La fonction d'autocorrélation du champ électrique E est appelé $g_1(\tau)$ et s'écrit :

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t)E^*(t+\tau) \rangle}{\langle E(t) \rangle \langle E(t+\tau) \rangle} \quad (\text{I.2.5})$$

Cette fonction $g_1(\tau)$ est liée à $g_2(\tau)$ *via* la relation de Siegert [58] :

$$g_2(\tau) = 1 + \beta |g_1(\tau)|^2 \quad (\text{I.2.6})$$

où β est une constante expérimentale de l'ordre de 1 dépendant des détails du système expérimental.

La figure I.2.15 montre une mesure typique de la fonction d'autocorrélation temporelle $g_2(\tau)$ pour une mousse à raser Gillette.

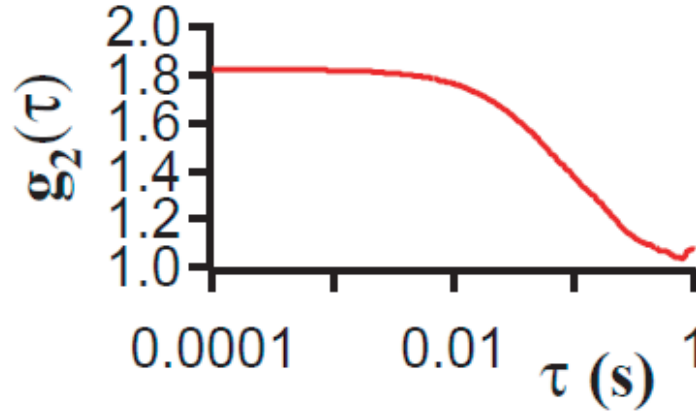


Figure I.2.15 – Exemple de fonction d'autocorrélation calculée à l'aide d'un corrélateur de signal pour une mousse à raser Gillette.

Aux temps courts, c'est-à-dire lorsque τ tend vers 0, $g_2(\tau)$ est à sa valeur maximale proche de 2 et dépendant de β . Cela signifie que la structure interne de la mousse est conservée sur cet intervalle de temps τ . Pour des intervalles de temps plus longs, la structure se modifie progressivement à cause des réarrangements liés au mûrissement de la mousse et $g_2(\tau)$ décroît alors vers 1. Lorsque $g_2(\tau) = 1$, la mousse a perdu toute corrélation entre ses structures finale et initiale. À partir de cette fonction d'autocorrélation temporelle, il est possible de déduire une information sur la dynamique des diffuseurs. Pour les mousses, l'analyse de cette fonction permet donc par exemple d'extraire une fréquence de réarrangements.

Nous utilisons ici une méthode “classique” de DWS correspondant à un moyennage en temps. Il existe cependant des développements récents sur d'autres techniques permettant une résolution spatiale et temporelle (Time Resolved Spectroscopy, Speckle-visibility spectroscopy...) [59, 60, 61] ou un moyennage en temps des fluctuations d'intensité sur un grand nombre de speckles (multispeckle) [62]. Cependant, pour les études réalisées dans cette thèse, la méthode de DWS classique est largement suffisante.

2.3.4.2 Dispositif expérimental

Dans la partie III.2.2 nous utilisons un montage en rétrodiffusion. L'échantillon est illuminé à l'aide d'un laser HeNe non polarisé de longueur d'onde $\lambda = 633\text{ nm}$ et de puissance 15 mW. La lumière rétrodiffusée passe au travers d'un

polariseur linéaire et se propage par une fibre optique monomode jusqu'à un tube photomultiplicateur. Le signal est ensuite analysé par un corrélateur linéaire (correlator.com Flex02-12D/C) associé à un logiciel d'acquisition des données. La présence du polariseur nous assure qu'une seule direction de la lumière rétrodiffusée dépolarisée sera collectée. Une description plus complète du montage sera faite dans la partie III.2.2 de cette thèse.

Deuxième partie

Au-delà des mousses de tensioactifs : études physico-chimiques

Dans cette partie, nous chercherons à comprendre, pour différents systèmes, l'influence de la physico-chimie sur les propriétés des différentes échelles d'organisation de la mousse. L'un des objectifs est d'étudier la possibilité de réaliser des mousses dont on pourrait modifier les propriétés microscopiques *in situ* et, si cela est possible, d'observer quelles modifications cela apporte aux propriétés macroscopiques de la mousse. Nous tenterons ainsi de réaliser des mousses sortant de l'ordinaire et pouvant réagir à des stimuli extérieurs (lumière ou température par exemple). Pour accomplir les différents objectifs, il nous faudra tester diverses formulations susceptibles d'apporter des effets intéressants et étudier leurs propriétés à toutes les échelles d'organisation nous étant accessibles. Cette partie se veut par conséquent très exploratoire.

Pour faire des mousses inhabituelles, une première approche consiste à remplacer les tensioactifs classiques par d'autres stabilisateurs. Des mousses stabilisées par des particules solides [63, 64, 65], très stables dans le temps et ne mûrissant pas, ou encore d'autres types de mousses utilisant des oligomères, associations de tensioactifs séparés par des espaceurs dont la taille peut être modifiée qui donnent ainsi des mousses aux comportements variés [66], ont été récemment étudiées dans notre équipe. Une seconde approche consiste à doper avec un composé aux propriétés intéressantes une solution de tensioactifs classiques.

Nous présenterons dans un premier temps des mousses de SDS dopées par des particules colloïdales anisotropes (laponite), et nous étudierons leurs propriétés physiques inhabituelles. Dans un second temps, nous discuterons de propriétés interfaciales d'un polymère thermosensible (PNIPAM) associé ou non à du SDS. Nous présenterons ensuite des études réalisées sur des molécules tensioactives photosensibles, dont les propriétés interfaciales dépendent de la longueur d'onde à laquelle la surface est éclairée. Dans chacun de ces deux derniers cas, nous nous questionnerons sur la possibilité de transposer cette réactivité interfaciale à l'échelle de la mousse tridimensionnelle. Notre but est de comprendre le couplage entre les différentes échelles d'organisation et de savoir si il est possible de modifier macroscopiquement une mousse en changeant *in situ* ses propriétés microscopiques.

Chapitre 1

Mousses de SDS dopées à la laponite

Nous avons entrepris de modifier la composition d’une mousse de tensioactifs (SDS) en y ajoutant de la laponite, une argile de synthèse, dont nous décrirons les propriétés plus loin. En quelques mots, une solution de laponite a un comportement rhéologique dépendant de son âge : l’ajout de ce genre de matériau dans une mousse va ajouter une autre échelle de temps. L’addition de ce nouveau temps caractéristique permet de “sonder” les autres temps propres à la mousse (drainage, mûrissement).

Une particule de laponite est une particule colloïdale anisotrope ressemblant à un disque de 30 nm de diamètre et de 1 nm d’épaisseur (figure II.1.1).

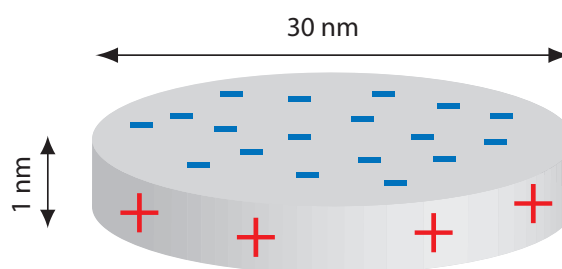


Figure II.1.1 – Particule de laponite. Les faces sont chargées négativement et les bords positivement. La charge nette de la particule est très largement négative.

Les faces de ces particules sont chargées négativement, contrairement aux bords chargés positivement. Ce matériau a fait l’objet de nombreuses études [67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. En fonction de la concentration et de la quantité d’ions présents, le système peut être défini comme un verre colloïdal ou un gel. Ceci est dû notamment à l’anisotropie de la forme et de la distribution de charges sur une particule. Dans un premier temps, nous décrirons la méthode expérimentale employée (préparation,

fabrication et étude). Ensuite, nous présenterons les différentes observations qui ont été faites sur la solution puis sur la mousse et les résultats obtenus avant de discuter ces résultats et de conclure.

1.1 Spécificités expérimentales et protocole

Avant de commencer à décrire le protocole de fabrication de la solution et de la mousse, une remarque est nécessaire : une solution de laponite pure ne mousse pas seule. Il s'avère donc indispensable d'ajouter un tensioactif, améliorant la moussabilité. Nous étudierons donc en réalité des mousses de SDS dopées à la laponite. Dans un premier temps, nous fabriquons une solution moussante de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) à une concentration de $C_l = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, supérieure à la concentration micellaire critique ($C_{cmc} = 2.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Ceci nous assure une bonne moussabilité de la solution de base qui évitera l'effondrement de la mousse à un stade trop précoce. Le SDS provient de chez Sigma-Aldrich (pureté supérieure à 99 %). Nous utilisons par ailleurs de l'eau Millipore ($18.2 \text{ M}\Omega$) qui nous garantit la pureté nécessaire à la reproductibilité des expériences. Dans un second temps, nous ajoutons de la laponite à cette solution de SDS. La concentration de laponite variera de 10 à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ au cours de cette étude. Il est nécessaire au moment de verser ce produit de bien agiter la solution de manière à disperser correctement toutes les particules. A partir du moment où la laponite est versée, la solution est agitée à 1000 tours par minute pendant 10 min. Le protocole doit être absolument identique pour chacune des préparations car les propriétés des solutions de laponite dépendent énormément de la préparation, la variable temps étant également d'une importance cruciale ici. Après ces 10 min, la solution est utilisable et peut être placée soit directement dans le rhéomètre (voir I.2.3.3) pour les études de la solution de laponite, soit dans la bonbonne du mélangeur turbulent (voir I.2.3.1.2).

Les propriétés de la solution en volume sont étudiées à l'aide de notre rhéomètre et de la géométrie plan-plan le plus souvent. Il nous est parfois arrivé d'utiliser la géométrie de Couette.

La mousse sera quant à elle toujours produite à l'aide du mélangeur turbulent. La production par bullage n'est pas adaptée ici car elle introduirait des difficultés liées à l'importance de la viscosité de la solution de laponite d'une part, et des gradients de fraction liquide initiaux non souhaitables pour cette étude d'autre part. De plus, la solution de laponite évoluant très fortement au cours du temps, le passage par la jonction-T du mélangeur turbulent, introduisant un taux de cisaillement important, permet d'avoir un temps zéro parfaitement défini. Une fois créée, la mousse est

directement injectée à la base de la cellule cylindrique servant à la caractérisation des mousses. Nous mesurons ensuite par conductimétrie l'évolution temporelle et spatiale de la fraction liquide $\varepsilon(z, t)$ pendant toute la durée de vie de la mousse (voir I.2.3.2). Pour les mesures rhéologiques, nous utilisons la géométrie cône-plan (rugueux). La mousse peut être injectée directement par le dessous du plan à travers une buse. Avant l'injection, le cône est mis en position de mesure, ce qui assure que la mousse ne sera pas écrasée et donc abîmée lors du positionnement en début d'expérience. Ces deux techniques d'étude de la mousse en volume, conductimétrie et rhéométrie, peuvent être effectuées en même temps. Nous avons en effet deux sorties possibles sur notre machine à mousse. Une simple bifurcation permet de faire sortir la mousse où l'on souhaite, l'une des sorties sera ainsi placée en bas de la cellule en plexiglas, la deuxième sous le plan du rhéomètre. Nous pouvons ainsi étudier simultanément la même mousse par deux techniques différentes.

En plus de ces mesures des propriétés de la solution et de la mousse, nous avons réalisé quelques mesures de stabilité des films à l'aide de la balance de films (voir I.2.2.1) ainsi que quelques essais de mesures de tension de surface et de rhéologie en dilatation à l'aide du Tracker (voir I.2.1). Compte tenu des propriétés du fluide étudié, il a été difficile d'obtenir des mesures de tension de surface interprétables pour des concentrations de laponite élevées. Les mesures de rhéologie dilatationnelle ont été également impossibles à interpréter car la bulle, en oscillant, rajeunit la solution autour. Les valeurs données ne correspondent donc pas à des propriétés interfaciales uniquement (dynamique d'adsorption/désorption des tensioactifs) mais également à des propriétés de la solution dans son volume.

1.2 Observations

1.2.1 En volume

A l'aide du rhéomètre et de la géométrie plan-plan, nous avons effectué essentiellement des mesures en oscillation à fréquence et amplitude constantes de manière à mesurer la viscosité complexe au cours du temps (figure II.1.2).

Pour chacune des concentrations étudiées, la viscosité augmente fortement au cours du temps. Comme nous pouvons le constater également sur la figure II.1.2, plus la concentration est élevée, plus la viscosité est importante à un temps donné et croît rapidement.

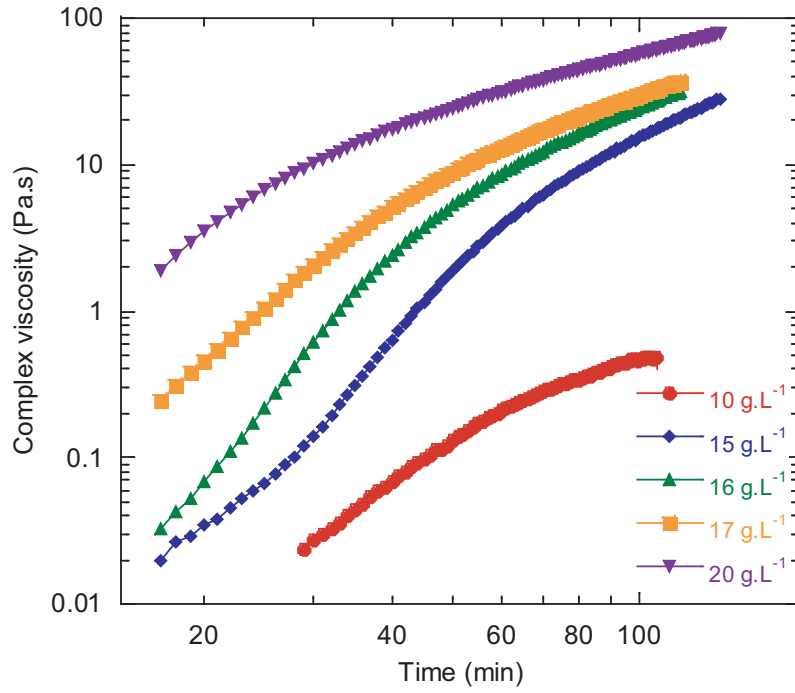


Figure II.1.2 – Viscosité complexe de la solution en fonction du temps pour des concentrations C_l variables.

Nous pouvons également regarder l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' au cours du temps, nous donnant ainsi des informations complémentaires (figure II.1.3).

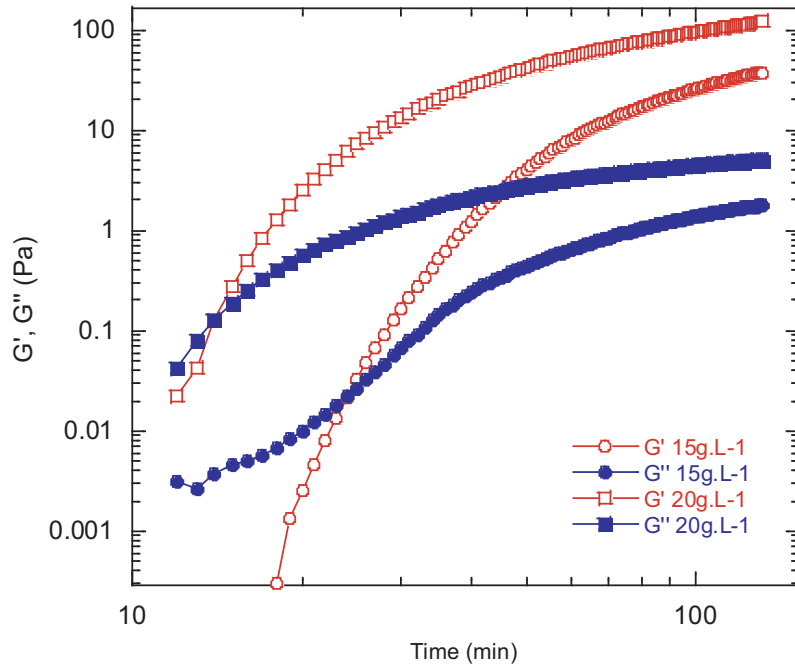


Figure II.1.3 – Modules élastique G' et visqueux G'' en fonction du temps pour deux concentrations de laponite ($15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

La contribution de chacun d'entre eux au module complexe G^* change au cours du temps. Le G'' est en effet plus important dans un premier temps que le G' . Les deux modules se croisent un peu plus tard : la solution est alors plus élastique que visqueuse. L'augmentation de la concentration décale ce croisement vers les temps courts : plus la concentration est élevée, plus le passage du G' au-dessus de G'' arrivera tôt. Le croisement des modules signifie par ailleurs qu'il existe dans ce matériau une contrainte seuil σ_y au-delà de laquelle celui-ci s'écoule. Cette propriété revêt une importance particulière dans cette étude et nous y reviendrons plus loin.

Afin d'obtenir une information sur la viscosité de la solution, nous avons également réalisé quelques expériences de rhéologie en mode continu à taux de cisaillement constant, en géométrie de Couette. Les résultats, présentés en figure II.1.4, montrent que la viscosité augmente de trois ordres de grandeurs en une heure d'expérience. Il est très intéressant de noter que laisser passer le temps ou augmenter la concentration de laponite revient qualitativement à la même chose.

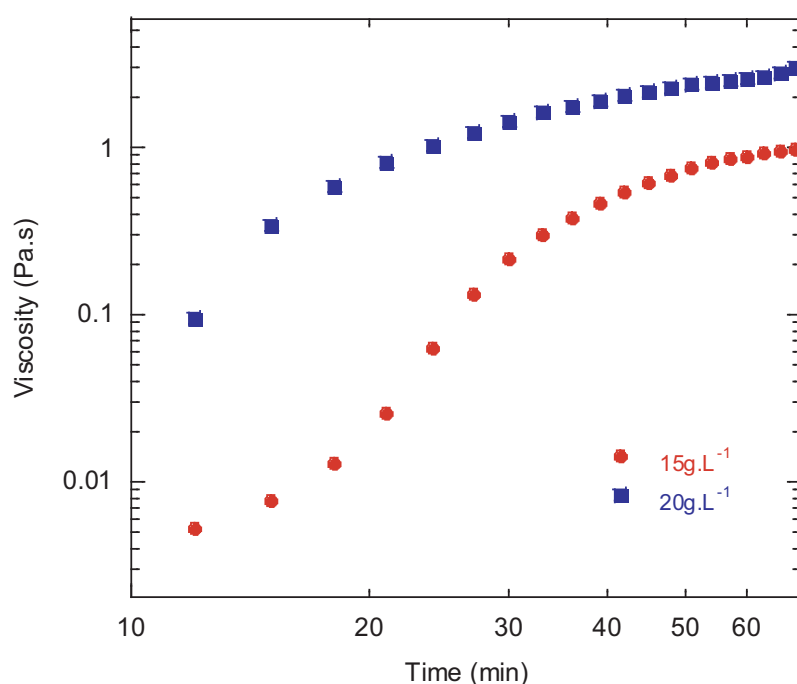


Figure II.1.4 – Viscosité à taux de cisaillement constant (1 s^{-1}) de deux solutions de laponite/SDS ($15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) en fonction du temps (mode continu)

Les résultats montrés ici sont en accord avec ce qui peut être vu dans la littérature [67, 68, 71, 72, 74], bien que, comme expliqué précédemment, les comparaisons soient parfois difficiles. Nous avons constaté par ailleurs que l'ajout de SDS dans une solution de laponite la rend beaucoup plus visqueuse, et ce plus rapidement. Ceci n'est guère étonnant en considérant le SDS comme un sel, augmentant la force

ionique. Le SDS étant chargé négativement, et les particules de laponite ayant des bords chargés positivement et des faces chargées négativement, on peut en effet s'attendre à ce que ces deux produits interagissent et donnent un comportement différent de celui d'une solution de laponite seule. En regardant les données de la littérature [67, 68, 71, 72, 75, 74], on se rend bien compte que l'origine d'une telle augmentation de la viscosité et du "blocage" de ce fluide est une question encore ouverte et sujette à de nombreux débats. Une solution de laponite peut-elle être considérée comme un verre répulsif, attractif, ou un gel ? Différents diagrammes de phase ont été réalisés en fonction de la concentration de laponite et de sel ajouté. Les différentes configurations microscopiques possibles dépendent en effet de ces deux paramètres. Il est difficile pour nous de déterminer exactement dans quelle configuration nous travaillons car - et il est important de le noter - le comportement macroscopique est globalement identique pour chacune d'entre elle. La connaissance de la configuration microscopique de la solution de laponite n'est pas cruciale pour cette étude, et nous ne nous attarderons pas davantage sur le sujet. Cependant, à la lumière de ce que nous pouvons voir dans les différents diagrammes de phase consultés, nous pouvons supposer que dans ces conditions expérimentales - fortes concentrations en laponite et en tensioactif (sel) - nous nous trouvons probablement dans une configuration de type gel.

Les solutions de laponite/SDS peuvent être également rajeunies en les soumettant à une contrainte élevée. Les valeurs des différents modules (en mode oscillatoire) ou de la viscosité (en mode continu) chutent alors de manière importante. Lorsque la sollicitation s'arrête, ceux-ci reviennent aux valeurs qu'ils auraient dû avoir si on avait laissé la solution vieillir tranquillement (figure II.1.5). Le cisaillement d'une solution de laponite/SDS provoque une rupture des structures formées en structures de plus petite taille et par conséquent ramène la solution à un état antérieur (rajeunissement) [69] (figure II.1.5).

1.2.2 Mousse

Les solutions de laponite/SDS ont une très bonne moussabilité et les mousses formées sont très stables. L'étude de l'évolution de ce type de mousse et de sa rhéologie est donc tout à fait réalisable.

1.2.2.1 Stabilité et drainage

Les mousses de laponite ont la même apparence que des mousses classiques de SDS : des bulles bien comprimées les unes sur les autres, des bords de Plateau formant un réseau entre eux. Nous n'avons pas eu de difficultés à les fabriquer et à

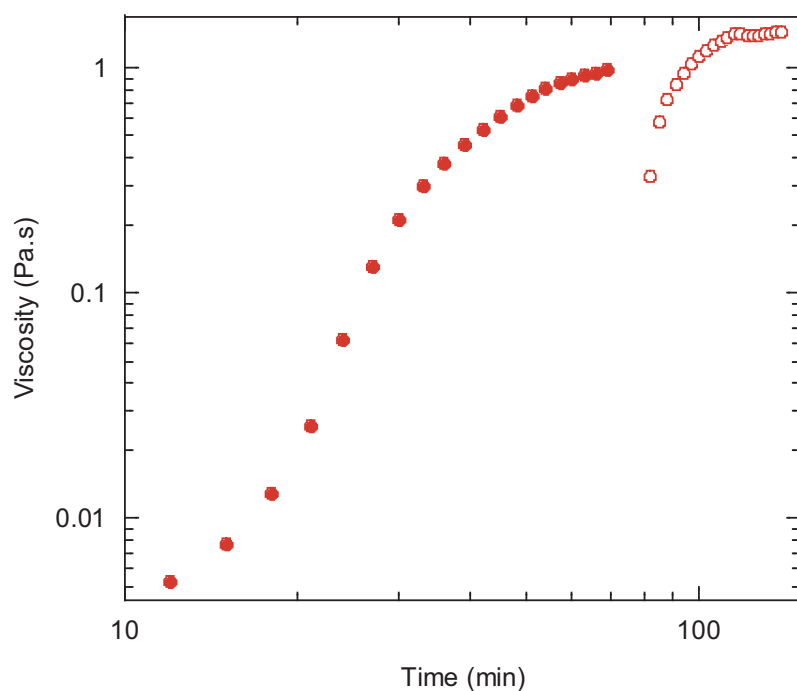


Figure II.1.5 – Viscosité d’une solution de laponite $C_l = 15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction de son âge. La mesure est effectuée en mode continu en fixant $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$. La solution est laissée vieillir dans le rhéomètre pendant 70 min (●). Elle est ensuite agitée et placée pendant 15 min environ dans un bain à ultrasons pour la rajeunir. Après cette opération, on mesure à nouveau l’évolution de la viscosité (○) (âge de la solution au début de la nouvelle mesure : 80 min environ).

faire varier à volonté la fraction liquide avec le mélangeur turbulent. Nous sommes donc en présence d’une mousse classique en apparence et homogène. Les photos en figure II.1.6, donnent une idée de l’allure de la mousse à deux âges différents et montrent la présence du mûrissement.

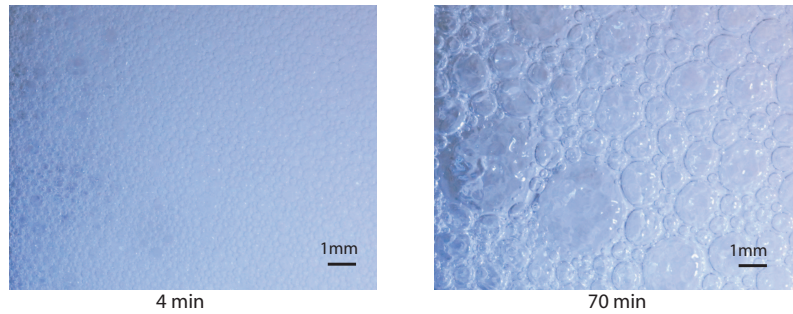


Figure II.1.6 – Photos de la paroi de la cellule d’étude prises à deux temps différents : 4 min et 70 min après la fabrication de la mousse.

Lors des expériences réalisées avec la balance de film, nous avons pu constater que les films de laponite/SDS sont très stables et ressemblent en tout point à des films de SDS. Le film devient rapidement noir et homogène indiquant ainsi une épaisseur comprise entre 10 et 30 nm (figure II.1.7) [76, 77].



Figure II.1.7 – Film de laponite/SDS

Ainsi, nous pouvons dire que la stabilité des films est essentiellement contrôlée par le SDS adsorbé à l’interface. La présence de laponite ne modifie pas l’homogénéité et l’épaisseur de manière visible. Les structures éventuelles formées par l’association de laponite et de SDS et présentes dans le film n’ont donc pas une taille très importante. En observant plus attentivement la formation du film on peut même constater que les “gros” objets présents dans la solution migrent rapidement du centre vers le ménisque.

La technique de goutte pendante a apporté un autre élément montrant la prédominance du SDS à l'interface. En effet, les tensions de surface mesurées avec des solutions peu concentrées ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) sont similaires à celles d'une solution pure de SDS. Toutes ces mesures à l'échelle de l'interface liquide-air et du film ont donc permis de confirmer l'impression visuelle : ces mousses de SDS dopées à la laponite sont en terme de structure et d'organisation (interfaces, bords de Plateau et noeuds [18]) semblables à une mousse classique de SDS.

La mousse est injectée directement dans la cellule de mesure cylindrique en plexiglas par le bas. Un appareil photo est éventuellement placé en face du dispositif, réglé en mode intervallo-mètre de manière à avoir une visualisation de la mousse au cours du temps. Cela nous permet d'avoir une notion de l'ordre de grandeur du diamètre des bulles en cours de mesure. Nous avons pu constater ainsi que D augmente au cours du temps et qu'il y a donc du mûrissement.

Nous présenterons essentiellement des résultats concernant des mousses de fraction liquide comprise entre 10 et 15 %. Par souci de lisibilité nous utiliserons non pas la fraction liquide ε directement, mais plutôt le rapport $\varepsilon' = \varepsilon/\varepsilon_0$, ε_0 correspondant à la fraction liquide à $t = 0$ c'est-à-dire au premier point de mesure. Les fractions liquides au temps zéro aux différentes hauteurs sont globalement identiques, mais présentent cependant des petites variations de quelques pourcents qui n'ont pas d'influence sur les mesures tant qualitativement que quantitativement, ce choix d'axe est donc parfaitement justifié et permet de mieux distinguer et mettre en valeur les éléments importants de notre analyse. Nous avons pu constater également au cours de cette étude que faire varier la fraction liquide de 8 à 20 % ne modifie pas l'allure générale des courbes de drainage.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mousses avec de l'azote (N_2) et fait varier la concentration de laponite de 10 à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La figure II.1.8 présente des mesures typiques obtenues lors du drainage de ces mousses, à une hauteur z de mousse donnée.

L'évolution de la fraction liquide au cours du temps pour une mousse de SDS est indiquée comme référence. Pour la plus faible concentration de laponite utilisée, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, nous n'observons aucun effet inhabituel. Le drainage est dans ce cas ralenti par l'utilisation d'une solution plus visqueuse qu'une de SDS pur, mais s'effectue de manière classique. De 15 à $17 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, le drainage a lieu dans un premier temps normalement avant de s'arrêter à un temps t_j donné. A $t = t_j$, la fraction liquide ε' devient donc constante, et sera appelée ε'_j . Au bout d'un certain temps (t_u), le drainage reprend. Entre les temps t_j et t_u , on observe donc un plateau sur les

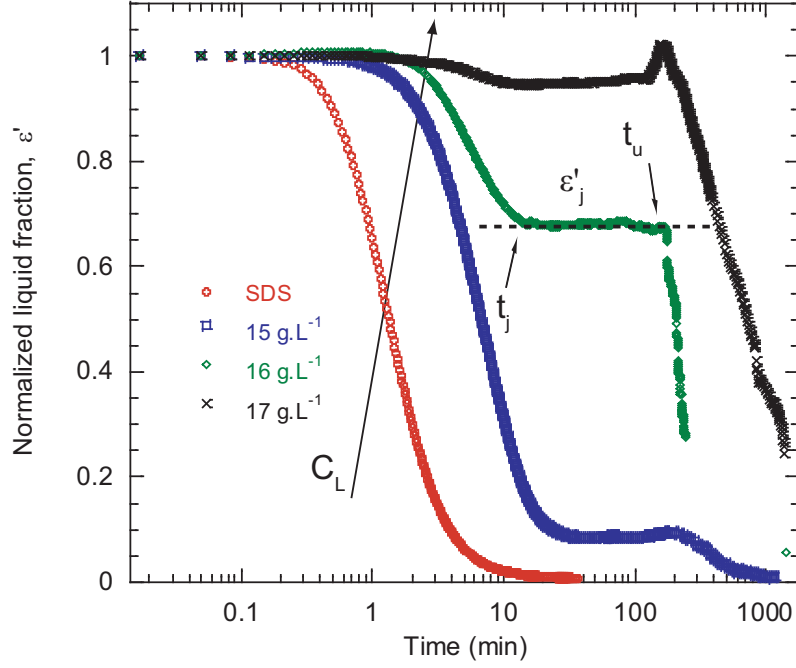


Figure II.1.8 – Fraction liquide normalisée ε' en fonction du temps à une hauteur de mousse z donnée, pour des mousses de SDS et de laponite/SDS à différentes concentrations C_l . Nous avons indiqué sur l'une des courbes ($C_l = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) les temps remarquables t_j , t_u ainsi que la fraction liquide normalisée à l'arrêt du drainage ε'_j

courbes de drainage. Pour des concentrations de laponite plus élevées ($18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et au-dessus), le premier drainage n'est pas observé et la fraction liquide reste constante dès la formation de la mousse. La reprise du drainage peut tout de même avoir lieu aux temps longs. Il est également possible d'observer dans de nombreux cas, de manière plus ou moins marquée, une bosse avant le début du second drainage. Nous y reviendrons plus loin.

Nous pouvons aussi regarder l'évolution de la fraction liquide à différentes hauteurs z pour une même mousse (figure II.1.9).

Comme nous pouvons le voir, l'arrêt et la reprise du drainage ont lieu sur toute la hauteur de mousse. Les temps d'arrêt t_j , de reprise t_u et la fraction liquide au plateau ε'_j , ne sont cependant pas identiques et dépendent de z . Lorsque z augmente, c'est-à-dire lorsque l'on va vers le bas de la mousse, ε'_j , t_j , t_u augmentent. Pendant un certain temps (entre 50 et 200 min), la fraction liquide n'évolue pas dans toute la hauteur. On se retrouve alors avec une mousse totalement figée, et présentant un gradient de fraction liquide, le drainage s'étant complètement arrêté.

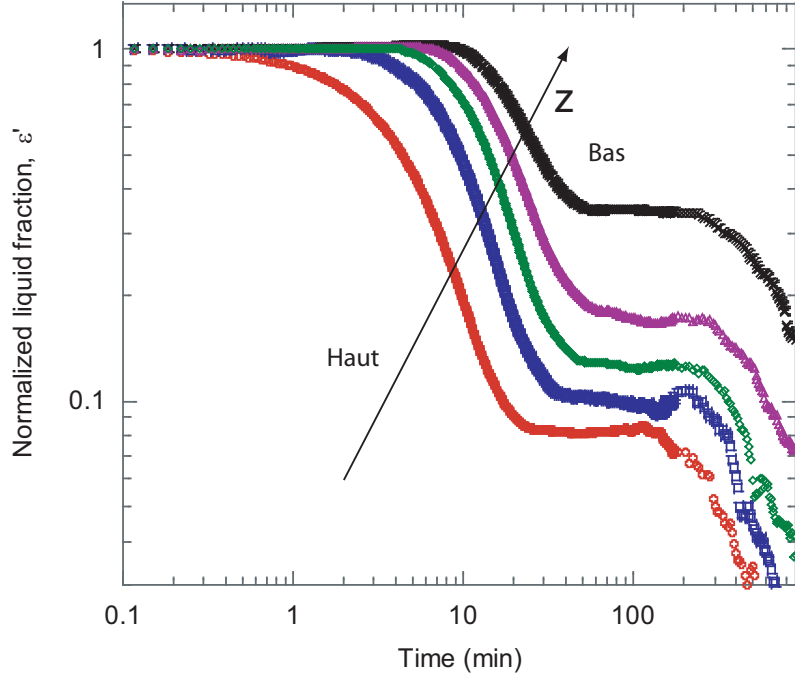


Figure II.1.9 – Fraction liquide normalisée ε' en fonction du temps à différentes hauteurs ($z = 0$ correspondant au haut de la colonne), pour une mousse de laponite/SDS de concentration fixée : $C_l = 16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Comme nous l'avons dit précédemment, nous pouvons remarquer de manière plus ou moins marquée une bosse dans la courbe de drainage juste avant le temps t_u . Cette bosse correspond à une augmentation de la fraction liquide relativement rapide et localisée juste avant le drainage final. En y regardant de plus près (figure II.1.10), on constate qu'elle se propage du haut vers le bas de la mousse. Nous avons pris pour la figure II.1.10 l'exemple d'une mousse à $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de laponite mais cet effet peut être vu pour d'autres concentrations.

Dans un second temps, nous avons réalisé des mousses en remplaçant l'azote par un gaz fluoré (C_2F_6) connu pour ralentir le mûrissement (par rapport à N_2). Comme le montre la figure II.1.11, le comportement général observé avec de l'azote n'est pas modifié. Par contre ε'_j , t_j et t_u sont plus grands que pour une mousse réalisée avec la même concentration de laponite et de l'azote.

Ces différentes expériences permettent de constater le caractère véritablement inhabituel du vieillissement d'une mousse de SDS dopée à la laponite. Le drainage d'une telle mousse dépend de z , de la concentration C_l ainsi que du gaz utilisé. Notons par ailleurs que les études antérieures [78, 79] menées sur des systèmes dispersés contenant de la laponite (émulsions ou mousses) se sont focalisées sur la moussabilité avec des concentrations de laponite faibles, sans traiter du vieillissement

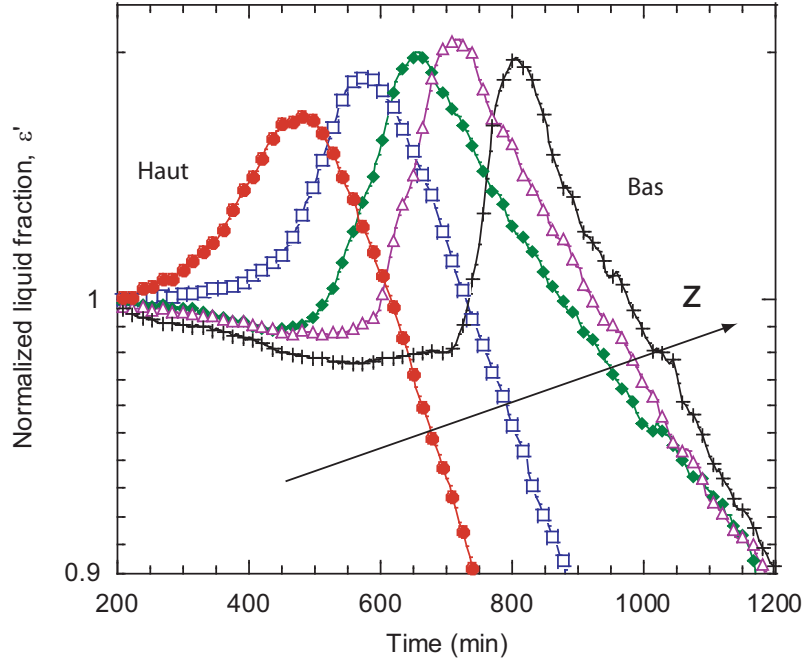


Figure II.1.10 – Fraction liquide normalisée ε' en fonction du temps à différentes hauteurs z . Nous avons ici agrandi la zone de la bosse dans la courbe de drainage observée pour tous z et se déplaçant du haut vers le bas (sens de la flèche). Cette bosse est observée dans de nombreux cas et pour des concentrations de laponite différentes. Ici, $C_l = 18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

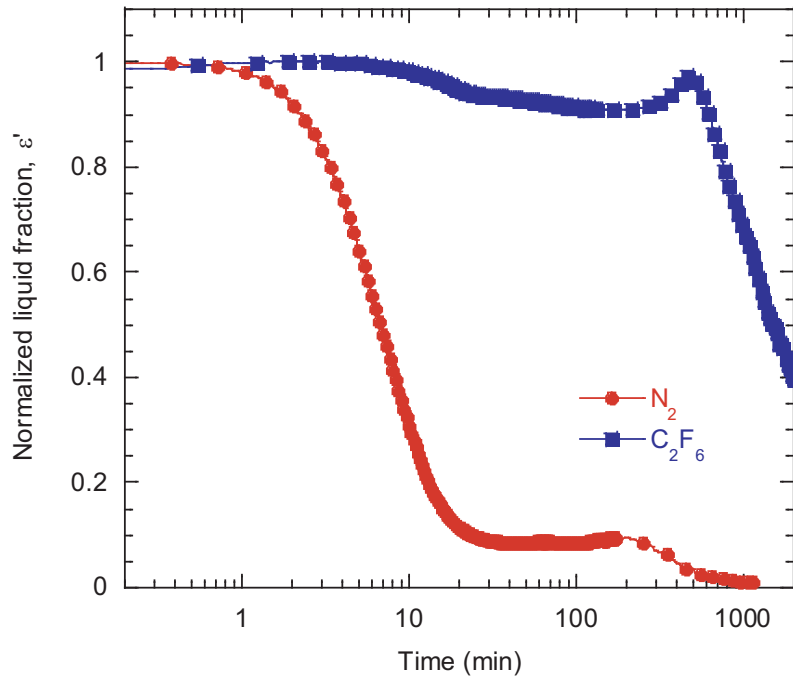


Figure II.1.11 – Fraction liquide normalisée ε' en fonction du temps à une hauteur z donnée pour des mousses réalisées avec des gaz différents, N_2 ou C_2F_6 ($C_l = 16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

des matériaux produits.

1.2.2.2 Mesures de rhéologie

En parallèle, nous avons étudié, à l'aide du rhéomètre et de la géométrie cône-plan, la réponse de mousses de laponite à une oscillation de faible amplitude. De la même manière que pour les mesures de rhéologie de la solution, nous avons fixé la fréquence à 1 Hz et l'amplitude à 0.01. Nous pouvons ainsi visualiser l'évolution des modules élastique et visqueux au cours du temps et donc du vieillissement de la mousse. De manière à effectuer quelques comparaisons, nous avons réalisé des mesures pour des mousses de SDS/laponite avec de l'azote ou du C_2F_6 et également pour des mousses de SDS classiques. La figure II.1.12 résume ce qui a pu être observé pour ces trois systèmes, en fixant la concentration de laponite utilisée dans la solution moussante à $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

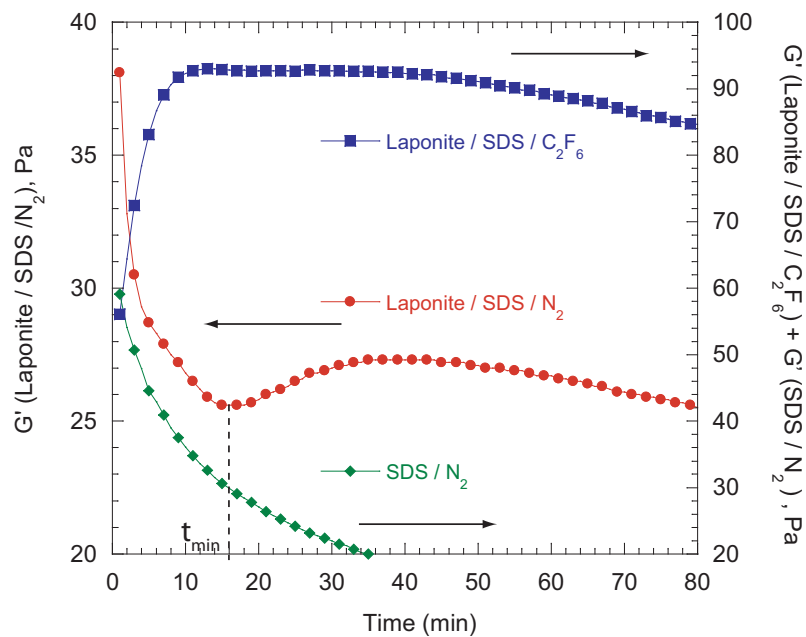


Figure II.1.12 – Module élastique G' en fonction du temps pour des mousses de différentes compositions ($f = 1 \text{ Hz}$ et $\gamma = 0.01$)

A première vue, nous pouvons constater la grande différence de comportement de ces trois systèmes. La mousse de SDS/ N_2 voit au cours de son vieillissement son module élastique diminuer constamment et de manière irréversible. Dans le cas du système laponite/SDS/ C_2F_6 , ce module augmente fortement avant de diminuer aux temps longs. Un comportement plus complexe encore est observé dans le cas de la mousse de laponite/SDS/ N_2 , où G' décroît fortement avant de remonter légèrement ($t > t_{min}$) et de rediminuer aux temps longs. Dans le cas du système

laponite/SDS/ C_2F_6 , les valeurs du module élastique sont bien plus élevées que pour les deux autres. Nous ne montrons pas ici l'évolution du module élastique pour un système de SDS/ C_2F_6 , mais celui-ci demeure essentiellement plat comme déjà observé [80].

Nous avons réalisé une étude systématique du système laponite/SDS/ N_2 en faisant varier la concentration C_l (figure II.1.13).

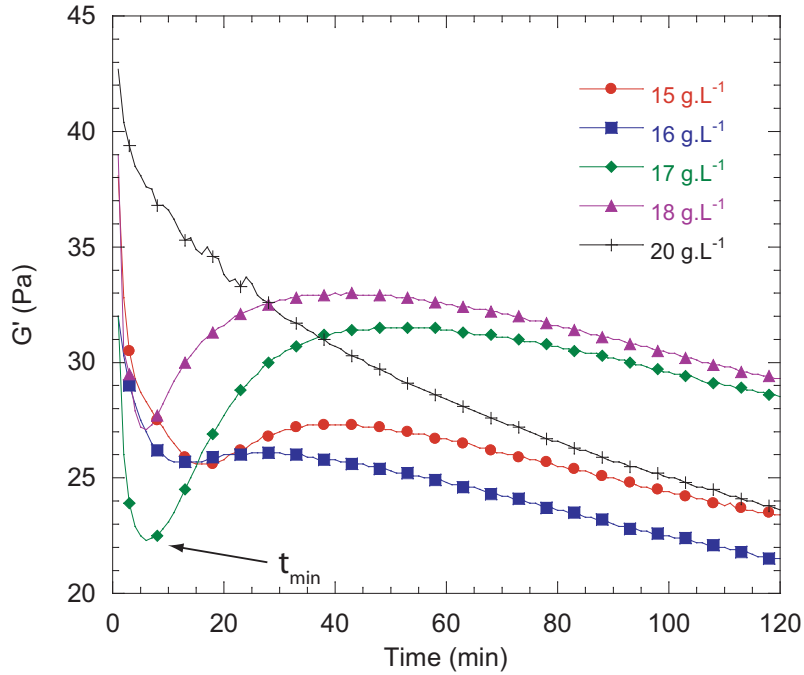


Figure II.1.13 – Module élastique G' en fonction du temps pour différentes concentrations de laponite C_l , pour le système Laponite/SDS/ N_2

L'allure générale est similaire pour la majorité des concentrations étudiées : une décroissance rapide, suivie d'une croissance et d'une seconde décroissance aux temps longs. De plus, on constate que lorsque la concentration augmente, le temps t_{min} diminue. Cependant, pour $C_l = 20 \text{ g.L}^{-1}$ nous n'observons que la décroissance finale du G' , ainsi qu'une valeur à $t = 0$ bien plus importante que pour les autres concentrations. Ainsi, les mesures de rhéologie effectuées montrent bien un comportement mécanique totalement inhabituel et complexe.

1.2.3 Discussion

A la lumière des différentes expériences effectuées, nous allons maintenant proposer une explication des divers mécanismes à l'origine du comportement inhabituel de ces mousses.

Comme nous avons pu le constater dans les différentes figures présentées précédemment, le temps semble être un paramètre central dans notre analyse. Une modification de la concentration de laponite ne semble qu’avancer ou retarder les différents phénomènes : arrêt du drainage, reprise, propagation de la “bosse” avant cette reprise. L’étude du liquide en lui même a montré par ailleurs que la viscoélasticité des solutions de laponite/SDS évolue dans le temps. Une mousse classique de SDS a également des propriétés qui dépendent du temps, c’est-à-dire de son vieillissement.

Dans la partie 1.3 nous avons défini les temps de drainage (équation I.1.10) et de mûrissement (équation I.1.5), ainsi qu’une relation définissant le couplage existant entre les deux (équation I.1.11). La vitesse de drainage dépend de la fraction liquide ainsi que de la taille des bulles (équations I.1.2 et I.1.3), c’est-à-dire de la section des bords de Plateau. En considérant un drainage plus rapide que le mûrissement (D constant), on constate que la section des bords de Plateau diminue avec la fraction liquide de manière irréversible au cours du temps ; la vitesse d’écoulement dans la mousse par conséquent décroît (équations I.1.2 et I.1.3).

Le couplage entre drainage et mûrissement doit être pris en compte lorsque les deux phénomènes ont lieu simultanément et s’auto-amplifient. L’évolution de la fraction liquide (drainage) modifie la vitesse de mûrissement qui influe elle-même sur la vitesse de drainage (équation I.1.11). Ce couplage dépend de la composition de la mousse et des conditions initiales (D_0 et ε_0).

Dans le cas de nos mousses de SDS dopées à la laponite, on observe un plateau au cours du drainage qui signifie que la fraction liquide garde une valeur constante pendant un temps relativement long à l’échelle du temps de vie classique d’une mousse. L’écoulement au sein des bords de Plateau est alors totalement stoppé. Ceci est très surprenant au regard des modèles expliqués précédemment (I.1.3), qui ne prévoient qu’un ralentissement du drainage lors d’une augmentation de la viscosité. Comme le montre la figure II.1.4, la viscosité de la solution de laponite/SDS augmente bien au cours du temps, mais, si on regarde sa valeur au moment où se bloque la mousse, on constate qu’elle ne vaut que de dix à cent fois celle de l’eau (ce qui correspond à la viscosité d’une huile d’olive par exemple). Ceci prouve que le caractère visqueux de cette solution ne justifie pas à elle seule un tel blocage de l’écoulement. Pour que le drainage se bloque tout à fait, il faudrait une viscosité effective du liquide tendant vers l’infini. Cette condition peut être obtenue si le liquide possède une contrainte seuil σ_y et si la sollicitation, la contrainte à laquelle est soumise la mousse, est inférieure à σ_y . Ainsi, la contrainte liée à la gravité σ_g doit être plus faible que σ_y (opposée à l’écoulement). Il nous faut à présent estimer

les valeurs typiques de ces contraintes dans notre cas.

La contrainte de gravité peut être écrite comme $\sigma_g = \mu\dot{\gamma}$. Nous connaissons la viscosité en fonction du temps et pouvons donc donner un ordre de grandeur de celle-ci. Le taux de cisaillement est quant à lui lié à la largeur d'un bord de Plateau (r) et à la vitesse d'écoulement dans celui-ci. D'après des données de la littérature [81], on peut supposer que la vitesse d'écoulement dans ce type de mousse (SDS avec les tailles de bulle observées) est comprise entre $0.05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. r est déduite à partir de l'équation I.1.2, pour une fraction liquide de l'ordre de 10 à 15 % et une taille de bulle comprise entre 100 et $200 \mu\text{m}$, et vaut alors entre 20 et $50 \mu\text{m}$. On obtient donc au final, en tenant compte du fait que la vitesse d'écoulement, la viscosité ainsi que la taille des bulles (donc des pores) varient au cours des expériences, une estimation de l'ordre de grandeur de σ_g d'environ 1-10 Pa. Notons également qu'au cours du drainage la section des bords de Plateau rétrécit, le confinement augmente, la vitesse est donc de moins en moins forte et donc, de fil en aiguille, la contrainte gravitationnelle décroît.

La contrainte seuil σ_y des solutions de laponite/SDS peut être mesurée directement à l'aide du rhéomètre. Il est intéressant de s'interroger sur une éventuelle dépendance de cette contrainte avec le confinement. Dans les mesures présentées en figure II.1.3, nous avons constaté que G' est rapidement au-dessus du G'' , ce qui indique que la contrainte imposée est située en-dessous de la contrainte seuil. Nous avons donc effectué des balayages en amplitude (en maintenant la fréquence constante) sur nos différents systèmes afin de déterminer la déformation seuil γ_y . Pour tester une éventuelle dépendance avec le confinement, nous avons modifié la taille de l'écartement entre les deux plans du rhéomètre fixé soit à 1 mm soit à 0.15 mm. Comme le montre la figure II.1.14 ($C_l = 15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), la valeur de la distance plan-plan a son importance.

Pour l'écartement entre les deux plans du rhéomètre le plus important, on observe un module G'' toujours plus grand que le G' dans les gammes d'amplitude explorées (10 à 1000%), beaucoup plus élevées que lors des mesures de viscosité complexe de la solution (1%). Dans ce cas nous n'observons donc pas de seuil d'écoulement. Par contre pour l'écartement de 0.15 mm, $G' > G''$ pendant une grande partie du balayage, avant qu'il ne chute finalement et devienne moins important que le module visqueux. Il y a donc ici une déformation seuil γ_y définie comme la valeur de l'amplitude lors de la rupture de pente de G' .

On peut alors en déduire la contrainte seuil $\sigma_y = G'\gamma_y$ en fonction du temps (âge de la solution de laponite/SDS) et ce pour différentes concentrations (figure II.1.15).

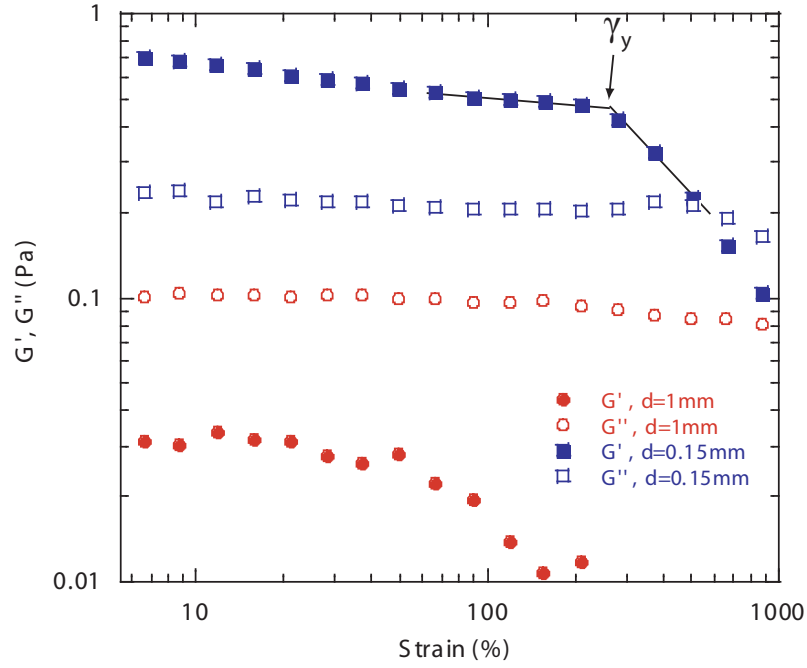


Figure II.1.14 – Résultats d'expérience de balayage en amplitude, pour une solution de laponite/SDS ($C_l = 15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Les modules élastique G' et visqueux G'' sont tracés en fonction de l'amplitude de la déformation γ pour deux valeurs différentes d'espacement des plaques d . Nous avons indiqué à l'aide d'une flèche la limite d'élasticité.

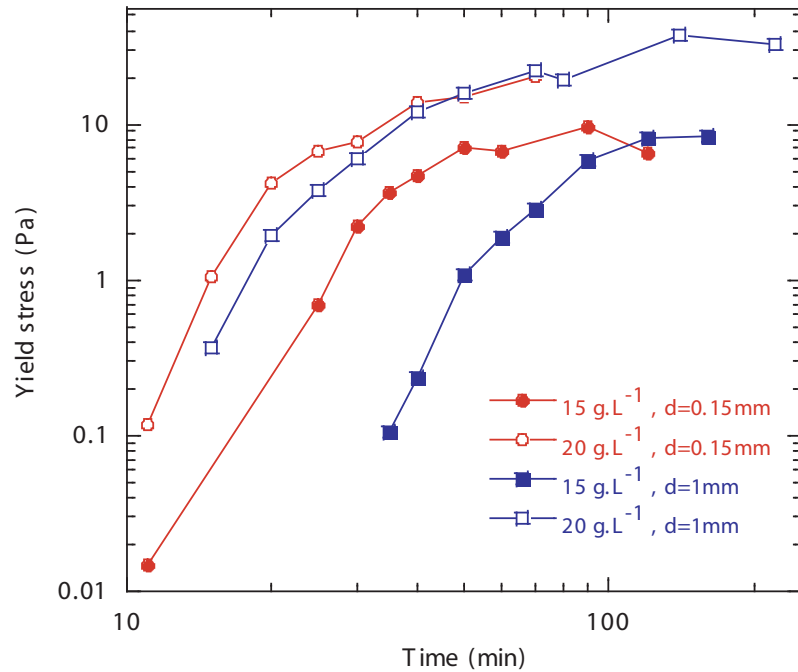


Figure II.1.15 – Contrainte seuil en fonction du temps pour deux valeurs d'écartement des plans et deux concentrations C_l . De manière à visualiser correctement l'évolution de σ_y , nous avons ajouté une ligne passant par nos points expérimentaux.

Il s'avère donc que cette contrainte seuil augmente avec l'âge de la solution, sa concentration mais aussi avec le confinement. Ce genre d'effet a déjà été observé et discuté dans d'autres systèmes (divers fluides complexes [82], suspensions colloïdales [83]). Expérimentalement, il est difficile de descendre à des valeurs d'écartement inférieures à 0.15 mm. Il est intéressant de constater que malgré les distances plan-plan choisies, clairement supérieures aux sections typiques des bords de Plateau, l'effet du confinement est déjà notable. Il est ainsi fort plausible que les valeurs de contrainte seuil à l'intérieur de notre mousse soient encore plus élevées que celles mesurées ici. Ces mesures permettent également de bien mettre en évidence un élément important : les effets du confinement sont visibles pour des écartements très grands devant la taille d'une seule particule, ce qui laisse entendre que le système laponite/SDS forme des structures de taille supérieure à celle d'une particule isolée. La taille de ces structures augmente au cours du temps, induisant ainsi les effets de vieillissement (augmentation de la viscosité...) vus lors de l'étude de la solution en volume.

Ainsi, nous pouvons voir que la contrainte seuil σ_y peut facilement atteindre des valeurs de 1-10 Pa, similaires donc à l'ordre de grandeur des contraintes gravitationnelles estimé plus haut. Il est par conséquent possible que les effets de la gravité soient concurrencés par l'existence d'une contrainte seuil et donc que l'écoulement s'arrête, d'autant plus que le confinement tend à amplifier ces effets. Lors du drainage, comme la section des pores diminue, le confinement tend à augmenter. Il en résulte une augmentation de σ_y et une diminution de la vitesse de l'écoulement et par conséquent de σ_g . La situation $\sigma_g < \sigma_y$ peut être atteinte relativement aisément.

A présent que nous avons proposé un mécanisme permettant d'expliquer la présence du plateau sur nos courbes de drainage, il est nécessaire de tester si le reste des observations, à savoir le décalage observé de ε'_j et du temps d'arrêt t_j à différentes hauteurs dans la mousse, peut être expliqué avec ces notions de seuil et de confinement. A partir de l'instant où la mousse est créée, la solution présente en volume commence à vieillir de la même manière sur toute la hauteur, la mousse étant uniforme. En descendant dans la mousse (c'est-à-dire quand z augmente) le drainage commence de plus en plus tardivement. La section des bords de Plateau diminue donc plus tôt en haut de la mousse et la solution se retrouve donc à un instant donné plus confinée à cet endroit. Le confinement induit une diminution de la vitesse et donc de la contrainte gravitationnelle tandis que la contrainte seuil σ_y continue d'augmenter. Ainsi, le blocage du drainage commence logiquement d'abord en haut de la mousse. En revanche, comment expliquer qu'il s'effectue pour des fractions liquides différentes ? Il faut pour répondre à cela prendre en compte le

vieillessement de la solution de laponite qui, comme on l'a vu précédemment, induit une augmentation importante du seuil d'écoulement. Ainsi, plus le temps passe, moins il devient nécessaire de confiner pour bloquer l'écoulement. La section des bords de Plateau n'a pas à être aussi petite, et donc une plus grande quantité de liquide reste bloquée. En résumé, la combinaison du vieillissement de la solution et de l'existence d'un seuil d'écoulement dépendant de son âge ainsi que les effets du drainage de la mousse permettent d'expliquer pourquoi t_j et ε'_j augmentent avec z .

En remarquant qu'une augmentation de la concentration C_l , de l'âge de la solution (et de la mousse) ou du confinement revient en fait à la même chose, à savoir augmenter la contrainte seuil, on comprend alors mieux pourquoi toutes les courbes de drainage présentées dans les figures II.1.8 et II.1.9 se ressemblent tant. Ainsi, lorsque l'on regarde le drainage pour des mousses fabriquées avec le même gaz et des concentrations C_l différentes (figure II.1.8), on voit bien que le blocage a lieu plus tôt et à une plus grande fraction liquide pour la concentration la plus élevée. Par ailleurs, lors de tests préliminaires effectués avec des bulles de taille millimétrique nous n'avons constaté aucun effet inhabituel sur la courbe de drainage car il n'y a jamais le confinement nécessaire dans ce cas pour arrêter l'écoulement. Le drainage est rapide et les expériences ne durent pas assez longtemps pour que la laponite développe une contrainte seuil suffisante au blocage. Le contrôle des différents paramètres (concentration C_l , gaz, âge de la solution, taille des bulles et fraction liquide), permet par conséquent d'obtenir tous les comportements possibles : l'existence d'un arrêt du drainage et, le cas échéant, différents temps d'arrêt du drainage et fractions liquides ε'_j .

En regardant les différentes courbes de drainage on remarque que le blocage n'est pas permanent et qu'au temps t_u le liquide dans la mousse se débloque. Ceci peut paraître surprenant en ne considérant que les explications ci-dessus concernant la combinaison drainage et propriétés de la laponite. En effet, si les bords de Plateau ne faisaient que se rétrécir, le confinement ne ferait qu'augmenter et le liquide ne devrait pas pouvoir s'écouler. Tout s'éclaire lorsque l'on prend en compte le mûrissement de la mousse (figure II.1.6). En effet, lorsque le drainage s'arrête, le mûrissement continue et devient alors le mécanisme prédominant dans notre mousse. En observant un film unique de laponite/SDS (figure II.1.7) nous avons pu voir qu'il demeure toujours mince et qu'il ne bloque donc pas la diffusion du gaz d'une bulle à l'autre. Comme nous l'avons déjà expliqué, le mûrissement à fraction liquide constante entraîne obligatoirement une augmentation de la section des bords de Plateau r (équation I.1.2). Or, si r augmente, σ_g croît également. On s'attend donc à ce que le liquide finisse par ne plus être confiné et qu'il puisse à nouveau s'écouler librement. La contrainte gravitationnelle σ_g devient alors avec le temps plus importante que la

contrainte seuil σ_y . L'effet du mûrissement peut être vu en figure II.1.11, en utilisant du C_2F_6 , gaz à diffusion plus lente et ralentissant donc le mûrissement. Les bords de Plateau s'ouvrant moins rapidement qu'avec de l'azote, la reprise du drainage a donc lieu plus tard. On peut également constater que le ε'_j est aussi plus élevé que pour une mousse à l'azote. Ceci peut être expliqué en prenant en compte le couplage drainage/mûrissement, un mûrissement plus lent induisant un drainage moins rapide [11, 2]. Ces mousses ont donc un comportement complexe combinant des mécanismes de vieillissement propres à la mousse et d'autres propres à la solution la composant.

Tentons à présent de comprendre pourquoi nous observons cette “bosse”, associée à la reprise du drainage, dans de nombreux cas (figure II.1.10). Là encore, une réflexion simple sur le couplage drainage/mûrissement permet d'expliquer ce phénomène. Lorsque le drainage s'arrête il y a, comme le montre la figure II.1.9, un gradient de fraction liquide dans la mousse. Etant plus sèche en haut, le mûrissement y est donc plus rapide et le déblocage a lieu plus tôt. A un moment donné, le haut de la mousse libère donc du liquide qui se propage alors vers le bas, toujours bloqué. Cet afflux de liquide provoque l'agrandissement des bords de Plateau comme dans une situation de drainage forcé [18] (technique d'étude du drainage pour laquelle du liquide est injecté en haut de la mousse) et participe donc au déblocage. Cette “bosse” correspond donc à un “pulse” de liquide se propageant du haut vers le bas de la mousse comme dans les expériences de drainage “pulsé” [18].

Concernant les observations faites en rhéologie (figures II.1.12 et II.1.13), nous pouvons également tenter de les comprendre en prenant en compte le vieillissement de la solution de laponite/SDS et le mûrissement de la mousse. L'augmentation du module G' ayant lieu après sa première chute brutale (typiquement entre 5 et 60 min), ne peut pas être liée non plus à une simple augmentation de la viscosité de la solution présente dans les bords de Plateau. Certaines données de la littérature prouvent qu'une augmentation de trois ordres de grandeur de la viscosité n'a presque pas d'effet sur le module élastique [80]. En réalité, comme nous avons pu le voir dans la partie I.1.4 de cette thèse, le G' est fortement lié à la taille des bulles et donc au mûrissement de la mousse, ainsi qu'à la fraction de liquide (équation I.1.16). L'épaisseur de mousse lors d'une mesure de rhéologie en géométrie cône-plan est de l'ordre du centimètre, on peut donc supposer que le drainage est compensé par la capillarité et que la fraction liquide demeure relativement constante. Dans ce cas d'après l'équation I.1.16, $G' \propto 1/D$. C'est effectivement le cas pour une mousse de SDS/ N_2 qui voit, au cours de son évolution, G' diminuer. En utilisant du C_2F_6 (D et ε constants), G' reste constant à l'échelle du temps de la mesure. Ce que l'on observe en rhéologie avec nos mousses dopées à la laponite est donc très inhabituel et ne peut être expliqué qu'en prenant en compte un blocage progressif de

la solution dans les bords de Plateau. Ces courbes sont néanmoins particulièrement difficiles à comprendre quantitativement car nous sommes en présence d'un fluide à seuil dépendant du temps confiné dans un autre fluide à seuil, la mousse. Dans le cas de la mousse laponite/SDS/ C_2F_6 , on observe donc, sans mûrissement, une augmentation initiale de G' due au blocage du fluide dans les bords de Plateau puis aux temps longs une diminution lente, signe qu'alors le mûrissement reprend le dessus et devient le mécanisme prédominant. Pour les mousses laponite/SDS/ N_2 ($10 < C_l < 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), on peut expliquer la décroissance initiale de G' par le fait que pour des petites bulles, le mûrissement est rapide et donc qu'il joue un rôle aux temps courts (équations I.1.5 et I.1.16). A un moment donné, le blocage a lieu et on observe alors une augmentation du module élastique, avant que finalement le mûrissement ne déconfiner le fluide et n'induisse une nouvelle diminution de G' . La figure II.1.13 montre la pertinence d'une telle explication : une augmentation de la concentration C_l avance le temps de début de croissance du G' , plus C_l est grand plus t_m est petit. Ceci est en accord avec un temps de blocage plus court pour des concentrations de laponite élevées, discuté précédemment. La compréhension de ces mesures de rhéologie reste cependant incomplète et qualitative. Ce sujet mériterait de plus amples études afin de mieux appréhender les raisons d'un tel comportement inhabituel.

1.3 Conclusions et intérêt de ce type de système

Nous avons donc créé une mousse au comportement très inhabituel, aux mécanismes de vieillissement et mécaniques non-monotones. Ce comportement sortant de l'ordinaire a été compris en prenant en compte les différents mécanismes de vieillissement de la mousse (drainage et mûrissement) et de la solution. Le blocage du fluide interstitiel est ainsi dû à une augmentation très forte du confinement, rendant la contrainte seuil σ_y du fluide prédominante par rapport à la contrainte gravitationnelle σ_g . Nous avons pu nous rendre compte que le temps, la concentration de laponite, et le confinement jouaient le même rôle. On pourrait imaginer à présent pouvoir contrôler parfaitement t_j , t_u et ε'_j en choisissant avec soin les conditions initiales (C_l , ε_0 , D , gaz utilisé...). On peut maintenir la fraction liquide constante pendant un temps donné, choisir le moment où la mousse relâchera le fluide qu'elle contient. Les études réalisées sur ce système sont pertinentes dans certaines applications. Ainsi, des mousses d'argile sont rencontrées lors de l'extraction de pétrole. Les propriétés mises en évidence ici peuvent également se transposer aux problématiques de l'industrie cosmétique. Notons par ailleurs que les mousses de laponite/SDS sont faciles à fabriquer car la solution ne présente pas de seuil d'écoulement à $t = 0$, ce qui permet d'utiliser le mélangeur turbulent. La contrainte

seuil augmente par la suite avec le temps et avec le confinement.

A présent que l'allure des courbes de drainage est comprise en combinant les différents phénomènes physiques mis en jeu dans une mousse, nous pouvons nous demander si il existe d'autres systèmes où l'on pourrait observer ces mêmes effets. Il a été possible d'observer une courbe de drainage très proche de celles de la mousse dopée à la laponite pour des mousses d'émulsion, c'est-à-dire fabriquées à partir d'une solution aqueuse de tensioactifs contenant des gouttes d'huile de 1 à 10 μm (figure II.1.16).

Cet objet inhabituel évolue dans le temps par mûrissement et drainage comme une mousse classique dont elle a par ailleurs l'apparence. Nous sommes ici en présence d'une mousse de fluide à seuil, tout comme dans le cas des mousses de laponite. Pour les mousses d'émulsion cependant la contrainte seuil n'évolue pas avec le temps. Cette comparaison pourrait donner une sorte de condition pour pouvoir observer des mousses s'arrêtant de drainer : il suffirait d'avoir une phase liquide contenant des objets (particules, agrégats, gouttelettes...) présentant une contrainte seuil pouvant contrebalancer la contrainte gravitationnelle.

D'un point de vue purement pratique, de tels systèmes sont extrêmement intéressants. En effet, le couplage drainage/mûrissement des mousses classiques permet difficilement de séparer les contributions de chacun des mécanismes lors des études des propriétés intrinsèques des mousses. Or, nous avons obtenu ici une mousse mûrissant sans drainer sur des temps longs, ce qui pourrait nous permettre d'étudier le mûrissement en s'affranchissant du couplage souvent observé. Remarquons par ailleurs que des mousses de particules ont quant à elles la propriété de drainer sans mûrir. Des mousses dopées à la laponite seront utilisées par la suite, comme nous le verrons dans le chapitre III.2.1, pour l'étude de la propagation acoustique dans une mousse mûrissant à fraction liquide constante.

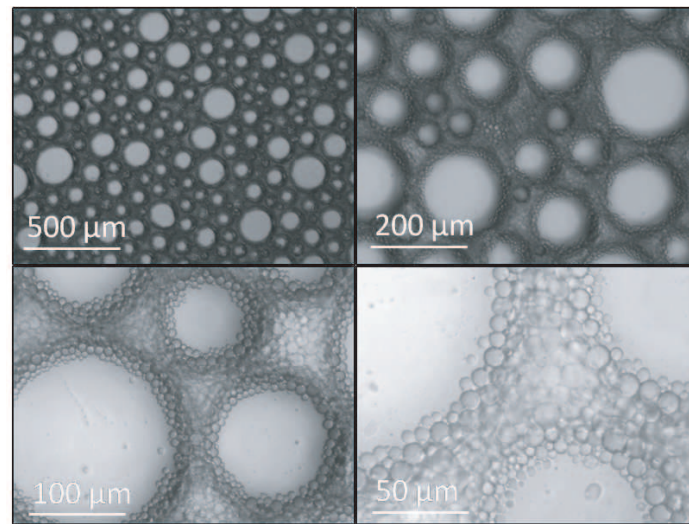
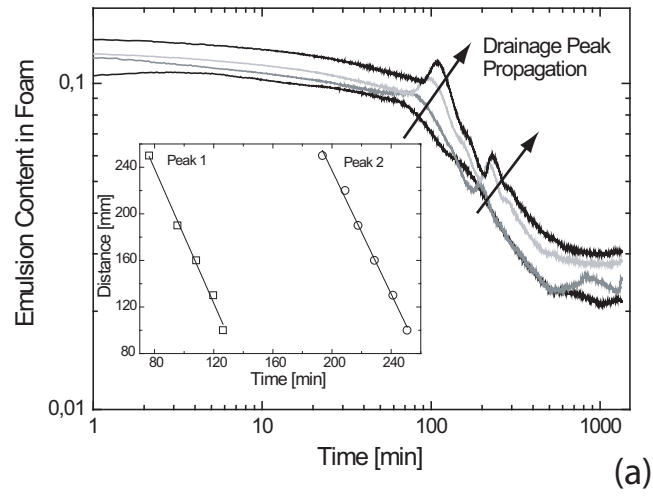


Figure II.1.16 – Mousse d'émulsion. (a) Drainage d'une mousse d'émulsion réalisée à partir d'huile de colza. L'émulsion contient 30 % d'huile et la mousse est fabriquée avec du C_2F_6 . La ressemblance avec les courbes de drainage observées pour les mousses de laponite/SDS est pour le moins frappante. En médaillon : propagation du front de fluide à l'intérieur de la mousse. Les lignes représentent des ajustements linéaires des données. (b) Photographies sous microscope d'une mousse d'émulsion préparée avec du dodécane, la fraction volumique d'émulsion étant de 50 %. Les gouttes d'huile ont un diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$ et le diamètre des bulles est proche de $100\ \mu\text{m}$. Figures fournies par A. Salonen.

Chapitre 2

Vers des mousses thermosensibles

L'organisation de la mousse aux différentes échelles de longueurs, et notamment le nombre important d'interfaces la constituant, fait que la mousse est potentiellement très intéressante pour réaliser des matériaux réactifs ou stimulables. L'idée générale de ce chapitre est de réaliser et d'étudier des interfaces réagissant à des changements de température et d'observer si ce caractère stimuable peut être transposé à l'échelle de la mousse tridimensionnelle. Pour cela, il nous faut faire mousser une solution composée de molécules aux propriétés dépendant fortement de la température et bien contrôlées. Nous utiliserons ici un polymère, le poly(N-isopropylacrylamide) ou PNIPAM, qui est bien connu et régulièrement utilisé en physique de la matière molle pour son comportement thermosensible. Après avoir décrit ce polymère et expliqué son organisation structurale à l'interface liquide-air, nous nous attacherons à montrer comment la tension de surface et surtout les modules viscoélastiques interfaciaux de dilatation et de cisaillement dépendent drastiquement de la température. Nous montrerons ensuite le comportement de films uniques et de mousses tridimensionnelles fabriquées à partir de cette solution. La dernière partie sera consacrée aux modifications apportées par l'addition d'un tensioactif anionique commun (SDS).

2.1 Description du PNIPAM - études antérieures

Le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) est un polymère thermosensible. Sa formule chimique est représentée en figure II.2.1.

Le PNIPAM est soluble dans l'eau jusqu'à une certaine température critique (Lower Critical Solution Temperature ou LCST) proche de 33°C. Au-delà, le polymère s'aggrège et l'on a alors un système biphasique, l'eau devenant un mauvais solvant pour le polymère. La solution devient alors opaque et de couleur blanche, signe de la présence de pelotes polymériques jouant le rôle de diffuseurs (I.2.3.4). Cette transition bon solvant / mauvais solvant est très rapide et totalement réversible. La température critique est dans une gamme agréable et facile à obtenir.

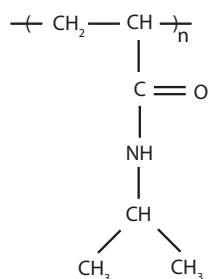


Figure II.2.1 – Poly(N-isopropylacrylamide) ou PNIPAM

Notons par ailleurs que sa proximité avec la température corporelle en fait un candidat idéal pour certaines applications en biologie.

Plus intéressant pour nos études, le PNIPAM est tensioactif, il s'adsorbe aux interfaces, et est donc potentiellement un bon candidat pour réaliser des mousses. Des études préliminaires ont montrées que sa tension de surface et ses propriétés interfaciales dépendent de la température et plus spécifiquement de la situation bon ou mauvais solvant [84]. B. Jean a durant sa thèse [85] étudié la structure du PNIPAM à l'interface et son interaction avec le SDS à l'aide de techniques de réflexion de neutrons. Il a ainsi pu constater, dans le cas d'une solution de PNIPAM seul, que la température joue sur l'épaisseur et la densité de la couche adsorbée (figure II.2.2). Ainsi, au-dessus de la température critique, le polymère précipite à la surface. Quelques études ont porté sur la dynamique interfaciale de ce polymère. Parmi celles-ci se trouvent les travaux de C. Monteux *et al.* [86] sur la rhéologie interfaciale de cisaillement et ceux de J. Zhang et R. Pelton [87, 88] sur celle de dilatation-compression. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée en alliant les deux techniques de mesures et nous souhaitons ici apporter un éclairage nouveau sur les propriétés interfaciales ainsi qu'une réflexion sur le passage de cette échelle de longueur à celle d'une mousse tridimensionnelle.

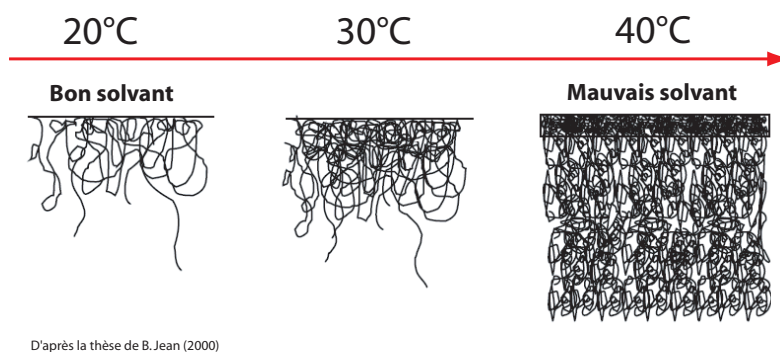


Figure II.2.2 – Schémas représentant l'adsorption du PNIPAM à l'interface en fonction de la température. L'épaisseur de la couche et sa densité dépendent de ce paramètre (figures extraites de la thèse de B. Jean [85]).

Notre objectif est ici de réaliser des études aux différentes échelles nous étant accessibles : interfaces, films puis production et observation de mousses aqueuses de PNIPAM et de PNIPAM-SDS.

2.2 PNIPAM seul : des interfaces à la mousse ?

2.2.1 Produit utilisé

Le PNIPAM utilisé provient de chez Sigma-Aldrich ($M_n = 20000\text{--}25\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Nous avons dans cette étude travaillé la grande majorité du temps avec une solution très concentrée (de 10 à $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

2.2.2 A l'échelle de l'interface

2.2.2.1 Mesures dynamiques de la tension de surface au cours de l'adsorption

Les mesures de tension de surface sont réalisées à l'aide du tensiomètre à goutte décrit dans la partie I.2.1. Un bain thermostaté permet la régulation de la température à l'intérieur de la cuve en quartz qui est couverte pendant les mesures de papier aluminium afin de limiter les déperditions de chaleur. L'appareil est réglé en configuration goutte pendante. La seringue n'est pas thermostatée mais l'extrémité de l'aiguille est placée dans la cuve isolée. Le choix de cette configuration s'est révélé obligatoire car la solution devient opaque au-delà de la température critique. Une sonde placée à l'intérieur de la cuve, le plus près possible de la goutte, permet d'accéder en temps réel à la température.

La tension de surface σ_P d'une solution de PNIPAM dépend de sa concentration et de sa température. Dans les gammes de concentrations étudiées, nous n'avons pas eu de variation de la tension de surface supérieure à $1\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ avec la concentration. Par contre, σ_P varie de manière notable avec la température : $44 \pm 3\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ à 20°C et $36 \pm 1\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ après la transition ayant lieu à 33°C . Aux concentrations étudiées, la valeur d'équilibre est quasiment atteinte en moins d'une seconde. Il y a une légère évolution (d'environ $1\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) par la suite sur des temps très longs (plusieurs heures), et nous considérons que la tension de surface au bout de quelques secondes correspond à la tension de surface d'équilibre.

Les figures II.2.3 et II.2.4 montrent l'évolution de σ_P lors d'un cycle d'augmentation puis diminution de la température. σ_P diminue pendant l'augmentation de la

température jusqu'à la température critique, puis demeure constante alors que celle-ci continue d'augmenter. Ce plateau de tension de surface débute lorsque la goutte devient blanche, ce qui correspond à une goutte opaque sur les images obtenues avec le tensiomètre. La différence apparente de la température de transition entre la partie du cycle où la température augmente et celle où elle diminue est due en réalité à la mesure par la sonde. Celle-ci ne prend en réalité pas la température de la goutte mais celle de l'air près de la goutte, ce qui induit un décalage. Des mesures séparées de la température de transition ont été réalisées en plaçant une bouteille en verre contenant la solution de PNIPAM sur une plaque chauffante et en utilisant un thermomètre. Ceci nous a permis de conclure que la température critique était identique et très proche de 33°C dans les deux parties d'un cycle.

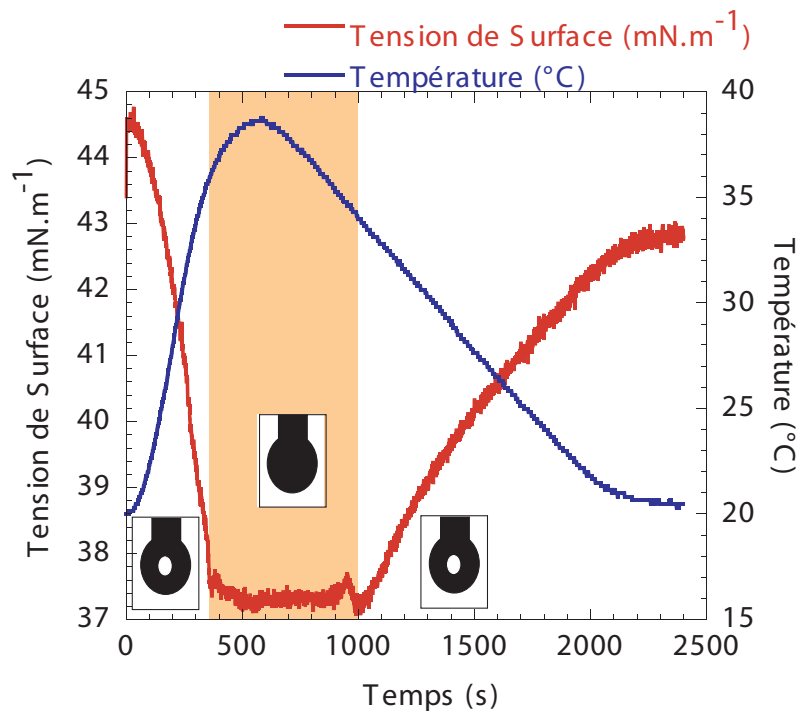


Figure II.2.3 – Cycle d'augmentation et diminution de la température au cours d'une mesure dynamique de tension de surface du PNIPAM ($C_P = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La tension de surface est représentée en fonction du temps d'expérience. La zone orangée représente la partie du cycle où la goutte est devenue opaque, signe du passage de la transition d'une configuration de bon à mauvais solvant. La transition est réversible et la goutte redevient transparente lorsque la température diminue et devient inférieure à T_c .

Des mesures de tension de surface ont été réalisées sur une goutte d'eau Millipore lors d'un cycle d'augmentation et diminution de la température de la même amplitude que lors des mesures sur le PNIPAM afin d'avoir une référence. Nous avons ainsi pu constater que la tension de surface de l'eau diminue légèrement avec la température : elle passe de $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ à 20°C à $70 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ à 40°C . La différence est donc moindre qu'avec notre système thermosensible. Il n'y a aucun plateau de tension de surface dans le cas de l'eau. La diminution de la tension de surface avec la

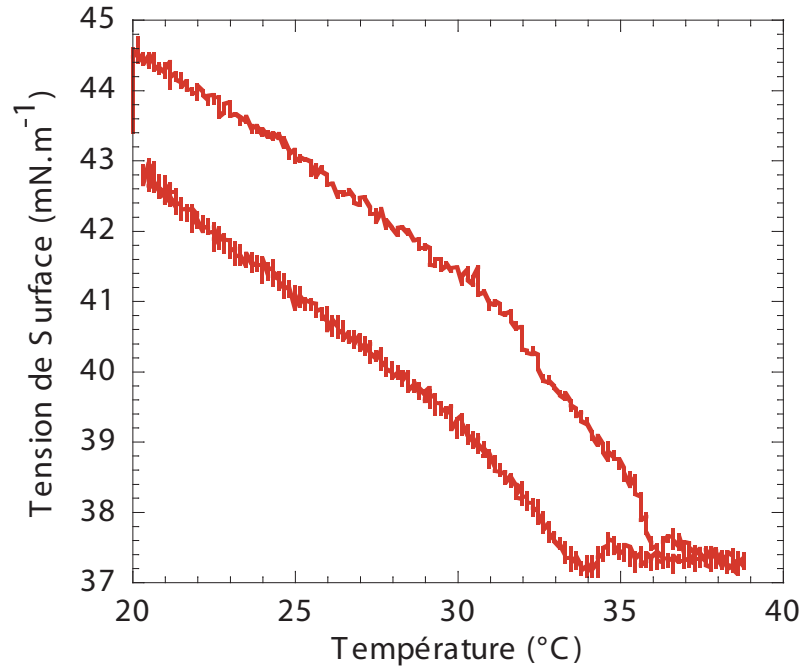


Figure II.2.4 – Cycle d’augmentation et diminution de la température au cours d’une mesure dynamique de tension de surface du PNIPAM ($C_P = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Les points expérimentaux, les mêmes que dans la figure précédente (figure II.2.3), sont tracés en fonction de la température. Cette représentation met bien en évidence la présence d’un plateau de tension de surface constante au-delà d’une certaine température.

température étant une propriété classique des interfaces, la thermosensibilité réside dans la présence très particulière de ce plateau pour lequel la tension de surface demeure constante à partir d’une certaine température et malgré son augmentation. Les études qui vont suivre montrent que le caractère réactif de ces solutions est encore plus marquant d’un point de vue rhéologique.

2.2.2.2 Etudes rhéologiques - Compression-dilatation

Nous avons effectué des mesures de rhéologie de compression-dilatation à l’aide du même tensiomètre à goutte, qui peut, rappelons-le, effectuer des successions de gonflages et dégonflages de gouttes tout en mesurant l’adaptation de la tension de surface à ces modifications de l’aire. Par la suite, le module viscoélastique dilatationnel $\|E^*\|$ peut être déduit (I.1.4.2).

De nombreuses séries de mesures ont été réalisées et ont permis de mettre en évidence le comportement thermosensible des interfaces de PNIPAM en réponse à ce type de sollicitations. Nous avons fait varier la période (entre 5 et 20 s) et l’amplitude (entre quelques % et 15% environ) des oscillations, modifié la température et observé comment $\|E^*\|$ dépendait de ces paramètres. Aucune différence notable et

reproductible n'a été observée entre les différentes amplitudes et fréquences étudiées, qui correspondent globalement aux limites de notre appareillage. Par contre, le module $\|E^*\|$ dépend de manière très importante de la température. Pour réaliser la série de mesures présentée figure II.2.5, la température a été augmentée de 2°C en 2°C et laissée stabilisée pendant un temps suffisamment long (environ 20 min).

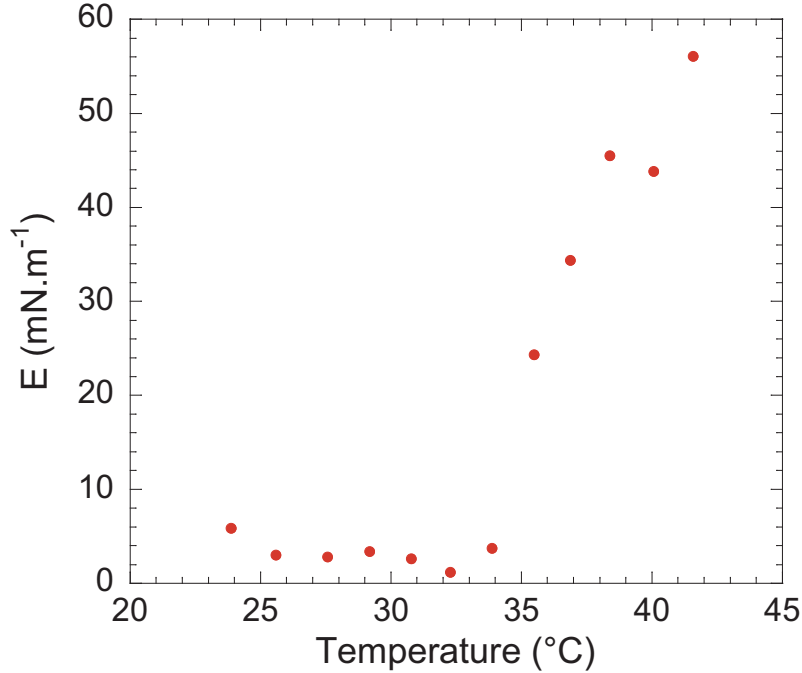


Figure II.2.5 – Module viscoélastique en compression-dilatation, $\|E^*\|$, en fonction de la température de la goutte pendante de la solution de PNIPAM. La température est régulée à l'aide d'un bain thermostaté et d'une pompe permettant la circulation d'eau, chauffant ou refroidissant la cuve en quartz du tensiomètre à goutte. Du papier aluminium a été utilisé pour fermer la cuve et l'isoler de l'environnement extérieur.

Ainsi, $\|E^*\|$ est très proche de zéro pour des températures inférieures à T_c et augmente progressivement dès que la transition est passée. Le module dépend très finement de ce paramètre et nous avons pu ainsi détecter des modifications non négligeables en faisant varier T de moins de 1°C.

2.2.2.3 Etudes rhéologiques - cisaillement

Afin de compléter l'étude à l'échelle de l'interface, des expériences de rhéologie de cisaillement ont été menées. La technique, décrite en détail dans la partie I.2.1.3 de cette thèse, consiste à déformer une interface liquide-air (ou liquide-liquide) à l'aide d'un bicône associé à un rhéomètre et sert donc à mesurer un module interfacial de cisaillement noté G_i^* . Le module de cisaillement représente la réponse d'une interface

d'aire constante à une déformation (voir I.1.4.2).

La température est régulée cette fois-ci à l'aide d'un Peltier situé à la base de la cuve contenant la solution. L'ensemble est très bien isolé et, avant chaque mesure, nous attendons environ vingt minutes pour que la température se stabilise et soit homogène. De la même manière que pour les mesures en dilatation-compression, nous effectuons des séries de montée et descente en température avec un pas de 2°C entre chaque mesure. Pour chacune des températures étudiées, nous effectuons deux expériences en oscillation : un balayage en amplitude (de 0.5 à 10%), la fréquence étant fixée à 0.2 Hz, et un balayage en fréquence (de 0.1 à 1 Hz), l'amplitude étant fixée à 1%.

Tout d'abord, l'allure des courbes des modules G'_i et G''_i en fonction de l'amplitude (figure II.2.6) et après la transition ($T > T_c$) ressemble de manière surprenante à ce qui peut être couramment observé dans le cas d'un système viscoélastique tridimensionnel : la présence d'un $G'_i > G''_i$ et le croisement des deux modules à grande amplitude, signature d'une transition solide-liquide (voir I.1.4.1). Ainsi, on peut se demander si des phénomènes observés dans le cas de systèmes tridimensionnels (seuil d'écoulement, "jamming"...) pourraient se retrouver dans le cas d'interfaces (systèmes bidimensionnels).

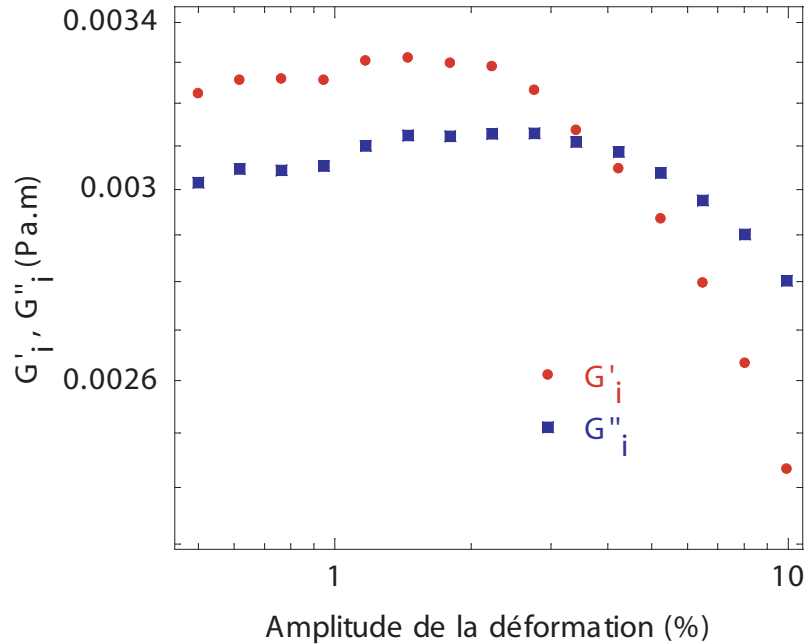


Figure II.2.6 – Modules viscoélastiques interfaciaux de cisaillement, G'_i et G''_i , en fonction de l'amplitude de la déformation pour une interface de PNIPAM à $T = 41^\circ\text{C}$ et une fréquence fixée à 0.2 Hz. La température est régulée par le système Peltier du rhéomètre.

Nous avons extrait par la suite un point (0.2 Hz et 1%) des différentes courbes de balayage en fréquence et en amplitude effectuées à différentes températures de manière à observer l'effet de ce paramètre sur les modules viscoélastiques G'_i et G''_i . La figure II.2.7 montre ce qui a été obtenu.

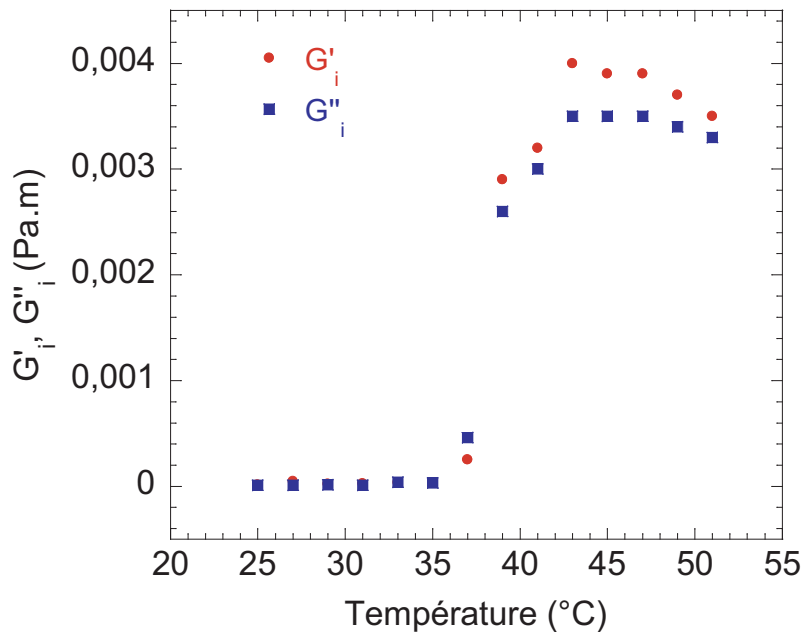


Figure II.2.7 – Modules viscoélastiques interfaciaux de cisaillement, G'_i et G''_i , en fonction de la température de la solution de PNIPAM. La température est régulée par le système Peltier du rhéomètre.

Il existe un effet très net de la température sur les modules viscoélastiques. Ceux-ci sont quasiment nuls avant la transition et augmentent très rapidement avec la température dès que celle-ci est dépassée. L'effet est similaire à ce qui a été observé pour le module dilatationnel. Nous pouvons voir sur la figure II.2.7 que le module élastique devient plus grand que le module visqueux au-delà de la température critique, ce qui montre une prédominance du caractère élastique de l'interface pour les températures élevées. Nous avons pu remarquer également que le protocole utilisé pouvait avoir une influence très nette sur ces modules. Ainsi, nous n'obtenons pas tout à fait le même comportement lorsque la température est augmentée brusquement et lorsqu'elle est augmentée progressivement, comme nous l'avons fait lors de cette étude. Il s'est avéré également que l'interface relaxait dans le temps et que les modules viscoélastiques diminuaient naturellement lorsque l'on effectuait des mesures sur des périodes très longues. Toutes ces mesures sont en accord avec celles de C. Monteux *et al.* [86], qui a également constaté une augmentation des modules viscoélastiques de cisaillement avec la température au-delà de T_c et des différences de comportement liées à l'histoire de la couche, à son temps de formation. Ainsi, une interface formée à température élevée (en aspirant la surface d'une solution chaude afin de former une interface fraîche à température

déjà élevée) sera plus liquide qu'une interface formée lentement en augmentant progressivement la température.

2.2.3 Films et mousses

Nous avons parallèlement étudié des films uniques à l'aide de la balance de film et d'une cellule de Scheludko. Il s'est avéré que les films de PNIPAM, quelle que soit la température, sont trop instables, trop fragiles, pour être observés sur des temps supérieurs à 10 s. Dès leur création, ils se cassent et n'ont donc pas le temps de se stabiliser.

Pour réaliser des mousses tridimensionnelles, nous avons utilisé une colonne à section carrée, dont deux faces opposées sont en verre et les deux autres en PVC, et un fritté de verre de porosité 3 ($D_0 \approx 500 \mu\text{m}$ pour une bonne moussabilité). Les deux faces en PVC sont équipées de dix paires d'électrodes pour les mesures de conductimétrie (voir I.2.3.2). Un appareil photo a également été fixé face à la surface en verre, au premier tiers de la colonne, pour avoir une indication sur l'allure de la mousse à un point donné. Deux séries d'expériences ont alors été menées : la première à température ambiante (20°C) et la seconde après chauffage de la solution à une température supérieure à 33°C , typiquement aux alentours de 45°C . L'important dans la deuxième série d'expériences était de garder tout au long de la durée de vie de la mousse une solution blanche, et donc dont la température dépassait le seuil critique.

Comme le montre la figure II.2.8, la mousse de PNIPAM à basse et à haute température est peu stable. Des trous se forment rapidement après le début du bullage et nous n'avons donc pas une taille de bulle constante en fonction du temps. Les données obtenues ne peuvent donc pas nous permettre de déterminer dans quel cas limite de drainage nous nous trouvons (I.1.3.2). La figure II.2.8 ne montre pas de réelles différences entre la mousse à température ambiante et celle à température supérieure à 33°C . Les photographies prises au cours de la mesure confirment que nous avons principalement affaire à de la rupture de films.

La réalisation d'une mousse de PNIPAM pur s'avère donc difficile, car même si la moussabilité n'est pas nulle, sa fragilité la rend inutilisable. Nous pouvons donc dire que nous n'avons pas ici de mousse thermo-réactive car la fabrication d'une mousse stable et présentant des différences entre les températures pré- et post-transition n'a pas été possible.

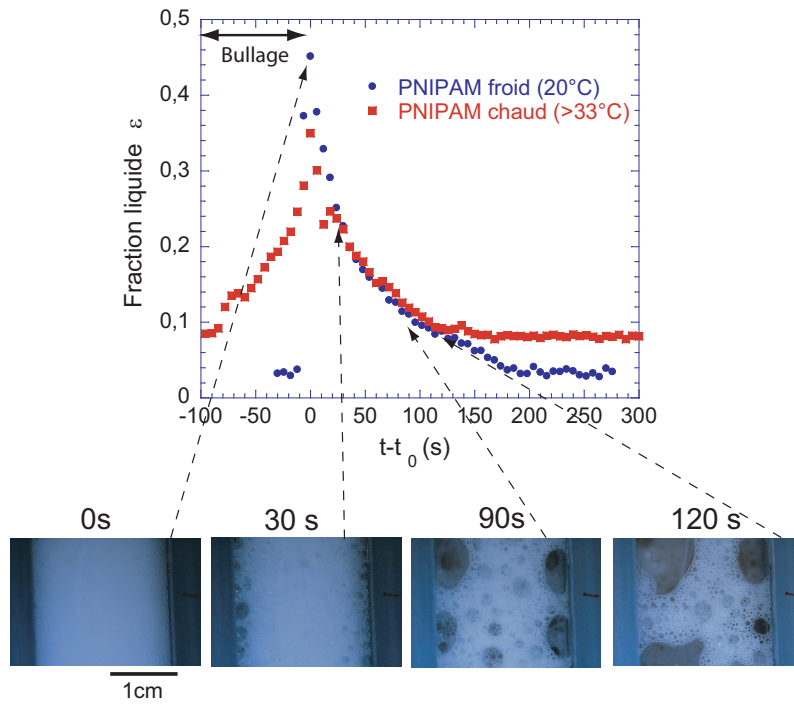


Figure II.2.8 – Fraction liquide locale ($z = 5$ cm) d’une mousse de PNIPAM en fonction du temps. La solution a été soit chauffée avant le bullage (courbe rouge) soit laissée à température ambiante (courbe bleue et photographies). t_0 correspond à l’arrêt du bullage. Des photographies sont prises à différents instants au cours de l’évolution de la mousse et montrent sa faible stabilité. La largeur de la colonne en verre et PVC fait 3 cm.

2.2.4 Conclusions partielles

Dans cette partie, nous avons réalisé différents types d'expériences aux différentes échelles d'organisation de la mousse afin de comprendre le comportement du PNIPAM et de réaliser une mousse thermosensible contrôlée. Ces études nous permettent par ailleurs de mieux appréhender le lien entre ces différentes échelles.

Les études interfaciales ont mis en évidence une différence nette entre l'interface de PNIPAM pré- et post-transition. Ainsi, la tension de surface dépend fortement de la température pour $T < T_c$ et n'en dépend plus pour $T > T_c$. La présence de ce plateau est en soi un phénomène extrêmement intéressant. Les mesures rhéologiques, en compression-dilatation et en cisaillement, ont permis de montrer un changement dans le comportement de l'interface entre les deux situations. Pour simplifier, nous nous trouvons en présence d'une interface "fluide" à température ambiante et jusqu'à T_c et d'une interface "élastique" pour $T > T_c$, et ce en compression comme en cisaillement. Dans cette dernière gamme de température, le module viscoélastique croît très rapidement après la transition et est extrêmement sensible à des petits changements de la température. La différence entre les deux situations, pré et post transition, est impressionnante et montre que les interfaces de PNIPAM sont extrêmement thermosensibles. Nous pouvons nous demander à présent si ce caractère réactif peut se retrouver à l'échelle de la mousse tridimensionnelle.

Nous savons en effet que la vitesse de drainage d'une mousse aqueuse est influencée par la mobilité des interfaces la constituant. Le liquide s'écoule ainsi plus rapidement lorsque $M \gg 1$ (voir I.1.3.2). Comme nous l'avons constaté, ce passage entre les différentes échelles n'est pas si simple. La mousse s'est révélée difficile à réaliser car la solution de PNIPAM n'est finalement pas extrêmement moussante, même si la vitesse d'adsorption des polymères à l'interface semble être relativement rapide et la tension de surface a priori suffisamment basse (surtout à haute température). La mousse formée est peu stable : celle-ci présente très rapidement des trous et s'effondre dans un temps trop court pour une étude satisfaisante. Les films uniques observés ne sont par ailleurs pas suffisamment stables et ne présentent donc pas les différences d'aspect auxquelles on aurait pu s'attendre au vu des résultats à l'échelle de l'interface. Le PNIPAM seul ne permet donc pas la réalisation d'une mousse thermosensible malgré le caractère très réactif des interfaces liquide-air étudiées.

Pour améliorer moussabilité et stabilité, nous avons entrepris d'ajouter à nos solutions de PNIPAM un tensioactif anionique classique, le Sodium Dodecyl Sulfate ou SDS déjà présenté dans le chapitre précédent. B. Jean dans sa thèse [85] a de plus étudié l'interaction entre ce polymère et ce tensioactif, ce qui nous a donné des

éléments supplémentaires en faveur du choix de cette molécule.

2.3 PNIPAM avec un tensioactif

De la même manière que pour l'étude de la solution de PNIPAM seul, l'étude du mélange PNIPAM-SDS a été réalisée aux différentes échelles de longueur accessibles. Comme l'ont montré B. Jean et L.T. Lee [85, 89, 90, 91], les concentrations de PNIPAM et de SDS utilisées (concentrations relatives des deux produits mais également absolues), jouent un rôle primordial dans l'interaction existant entre les deux espèces. Notre but initial n'est cependant pas d'étudier de manière exhaustive les différentes gammes de concentration possibles mais bien de pouvoir fabriquer et étudier une mousse plus stable. Pour cela, il nous a fallu choisir des concentrations de SDS suffisamment importantes pour augmenter de manière significative la moussabilité de la solution et la stabilité de la mousse. Nous savons cependant que l'ajout de tensioactif en trop grande quantité à une solution de polymère peut affecter ses propriétés interfaciales car le tensioactif s'adsorbe très facilement à l'interface. Nous présenterons donc des mesures réalisées en fixant la concentration de PNIPAM à $C_P = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $C_P = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et celle de SDS à $C_S = CMC = 2.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_S = CMC/5 = 0.48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_S = CMC/10 = 0.24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $C_S = CMC/20 = 0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Nous montrerons les données les plus représentatives de cette étude.

2.3.1 A l'échelle de l'interface

Le même dispositif et la même configuration que dans le cas du PNIPAM seul sont utilisés ici. Nous présenterons dans un premier temps des mesures de tension de surface de la solution principalement étudiée puis les études rhéologiques réalisées en fonction de la température. Le plan suit la même logique que dans la partie précédente et nous ne nous étendrons donc pas sur la description des divers dispositifs expérimentaux et protocoles.

2.3.1.1 Mesures dynamiques de la tension de surface au cours de l'adsorption

L'évolution de la tension superficielle d'une interface liquide-air de PNIPAM-SDS ressemble fort à celle d'une solution pure de PNIPAM. La tension de surface devient proche de $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ en moins de 1 s pour des concentrations $C_P = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_S = CMC/20 = 0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La différence principale entre les deux systèmes réside dans la présence d'une décroissance plus marquée aux temps longs lorsque du SDS est

présent (2 à 3 mN·m⁻¹ en une heure au lieu de moins de 1 mN·m⁻¹ pour le PNIPAM seul). Ce comportement qualitatif est valable pour d'autres concentrations étudiées.

De la même manière que pour la solution pure de polymère, nous avons réalisé pour les mêmes concentrations C_S et C_P des cycles d'augmentation et diminution de la température. L'effet est qualitativement le même que pour la solution de PNIPAM : une tension de surface diminuant fortement lorsque la température augmente jusqu'à $T = T_c$ et demeurant constante au-delà (figure II.2.9). Notons au passage que la température critique est sensiblement la même que pour le PNIPAM seul, ou légèrement supérieure d'environ 1 ou 2°C. Nous pouvons observer cependant une légère différence liée à la présence de SDS. La forme moins marquée du cycle de diminution-augmentation de σ_{P+S} est due à l'adsorption lente des molécules de SDS diminuant sur les temps longs la tension superficielle. En effectuant plusieurs cycles sur la même goutte ou sur une goutte laissée au repos pendant un temps long, nous avons pu constater qu'au bout d'un certain temps la différence entre haute et basse température devenait quasiment inexistante. Sur la figure II.2.9, nous avons par exemple tracé un cycle pour une goutte âgée de 6000 s. Ceci est peut-être le signe d'un remplacement des polymères adsorbés par les molécules de SDS, l'effet de la température devenant alors négligeable. Cette affirmation reste cependant encore à vérifier.

2.3.1.2 Etudes rhéologiques - Compression-dilatation

La mesure du module viscoélastique de dilatation à différentes températures a été réalisée avec le même protocole que précédemment. Les résultats sont présentés en figure II.2.10. Le module $\|E\|$ demeure très faible quelle que soit la température et aucune tendance particulière n'a été observée lors de la variation de T . Ceci est complètement différent de ce qui a été observé dans le cas du PNIPAM pur où une forte viscoélasticité interfaciale apparaissait au-delà de la température critique. Ici, le passage de bon à mauvais solvant ne semble pas avoir d'effet sur la rhéologie de l'interface.

Pour visualiser autrement la différence existant entre la viscoélasticité des interfaces de PNIPAM et de PNIPAM-SDS en fonction de la température, nous pouvons effectuer au cours d'un cycle d'augmentation et diminution de la température des oscillations de l'aire de la goutte. Sur la figure II.2.11 nous avons ainsi tracé la tension de surface au cours d'une telle expérience pour ces deux systèmes. Comme nous l'avons expliqué en I.2.1.2, l'amplitude et la phase des oscillations de la tension de surface déterminent les modules viscoélastiques E . Nous constatons sur la figure II.2.11 que l'élasticité apparaît uniquement à la température critique et

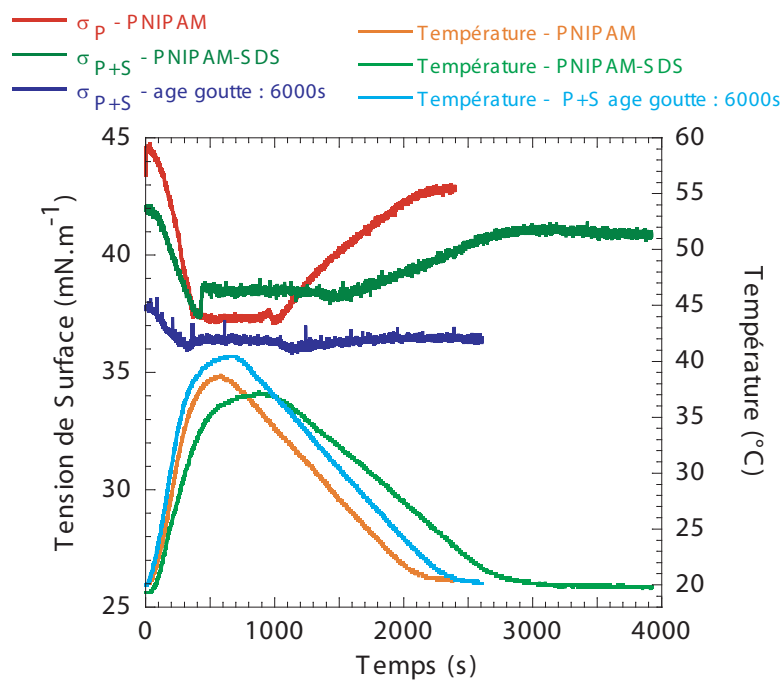


Figure II.2.9 – Cycles d’augmentation puis diminution de la température pour trois systèmes différents : une goutte de PNIPAM à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, une goutte de PNIPAM-SDS ($C_P = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_S = \text{CMC}/20 = 0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) venant d’être formée et une goutte de la même solution âgée de 6000s et ayant déjà subi deux cycles au début de la mesure. Nous pouvons remarquer que la différence de tension de surface est moins importante pour le PNIPAM-SDS que pour le PNIPAM seul. La goutte âgée de 6000s nous montre que cette différence tend encore à s’atténuer avec le temps.

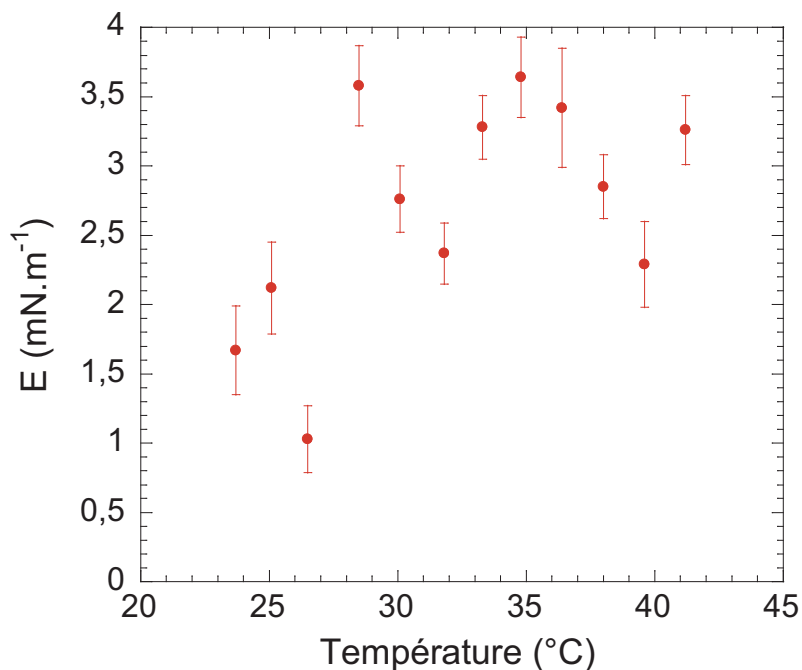


Figure II.2.10 – Module viscoélastique en compression-dilatation, E , en fonction de la température de la goutte pendante de la solution de PNIPAM-SDS ($C_P = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_S = \text{CMC}/10 = 0.24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

seulement dans le cas du PNIPAM pur.

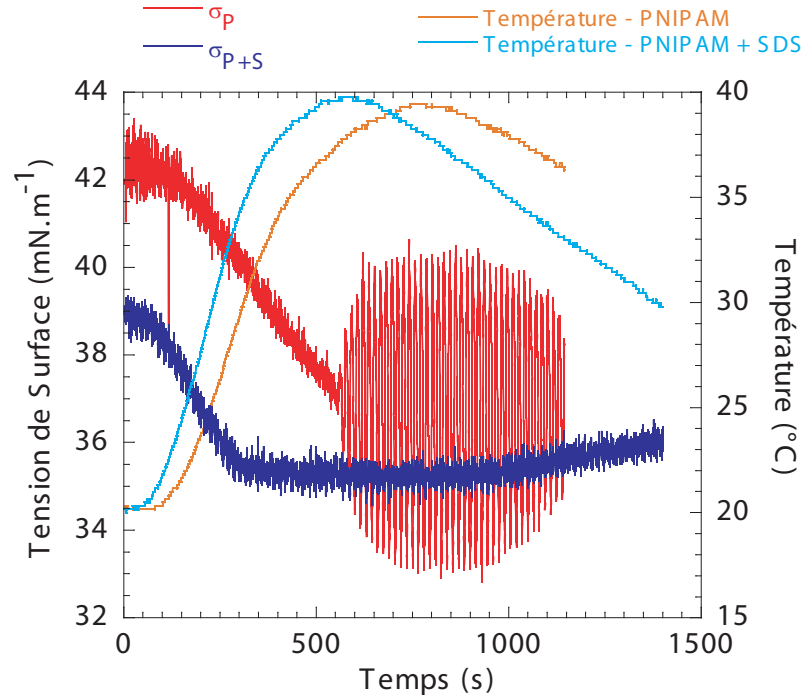


Figure II.2.11 – Oscillations de l’aire de la goutte au cours de cycles d’augmentation et diminution de la température pour deux systèmes différents : une goutte de PNIPAM ($C_P = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) et une goutte de PNIPAM-SDS ($C_P = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_S = CMC/10 = 0.24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La viscoélasticité n’apparaît qu’au moment de la transition bon solvant / mauvais solvant et uniquement dans le cas du PNIPAM pur.

Il semble donc à la lumière de ces expériences que la présence de SDS supprime la thermosensibilité des interfaces en situation compression-dilatation. Des études restent à effectuer pour déterminer à partir de quelle concentration de SDS la thermosensibilité disparaît. Cette concentration limite est en tout cas très faible car nous ne voyons déjà plus d’effet pour $C_s = CMC/10$.

2.3.1.3 Etudes rhéologiques - Cisaillement

Comme le montre la figure II.2.12, pour le système SDS/PNIPAM, les modules viscoélastiques de cisaillement interfaciaux, G'_i et G''_i , semblent ne pas dépendre de la température et demeurent très faibles lors du chauffage de la solution.

Les points obtenus ressemblent à ce que l’on aurait pu obtenir avec une solution de SDS sans PNIPAM. Comme dans les expériences de rhéologie de compression/dilatation, ceci est très surprenant car la quantité de tensioactif ajoutée est très faible ($C_S = CMC/10$). Nous n’avons donc ici plus aucun effet net de la température. La présence de SDS, même en faible quantité, supprime la

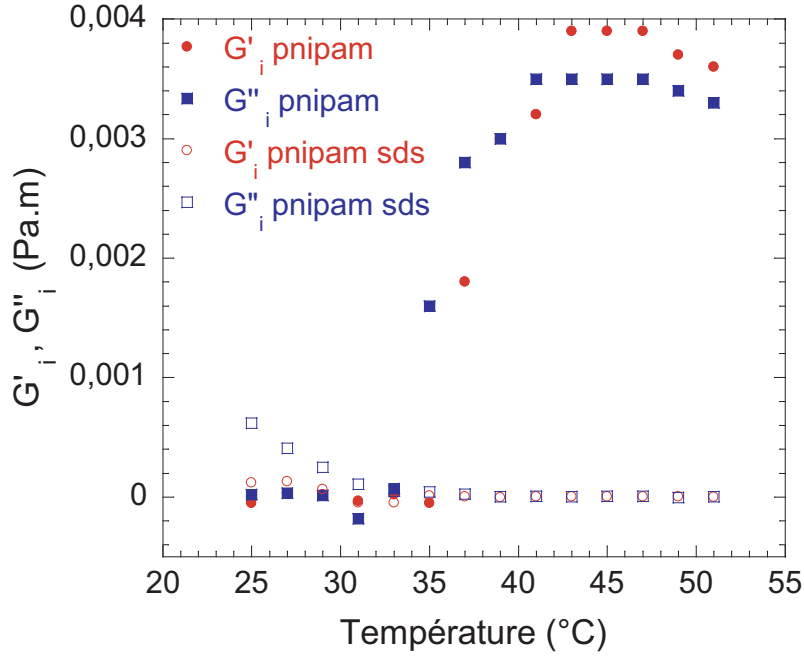


Figure II.2.12 – Modules viscoélastiques de cisaillement, G'_i et G''_i , en fonction de la température de la solution de PNIPAM-SDS ($C_P = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_S = CMC/10 = 0.24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Les points expérimentaux déjà indiqués en figure II.2.7 sont rajoutés ici à titre de comparaison.

thermosensibilité à l'échelle de l'interface. Ceci a également été observé pour les autres concentrations étudiées.

2.3.2 Films et mousses

La présence de SDS a permis de réaliser des films uniques stables. Les mêmes solutions de PNIPAM-SDS ont été utilisées pour réaliser des observations de films uniques à l'aide de la balance de film et d'une cellule de Scheludko. La solution et le capillaire qui la contient sont chauffés à l'aide de l'enceinte thermostatée. Chaque film est ainsi formé à la température souhaitée, nous ne faisons pas de cycle de température sur un unique film mais sur une succession de films en utilisant la même solution. Nous avons pu observer leur texture et apparence en fonction de la température. L'ensemble des comportements sont totalement réversibles : nous observons les mêmes phénomènes aux mêmes températures lors des phases d'augmentation ou diminution de celle-ci.

Les films de PNIPAM et SDS formés sont donc stables et observables. Les photographies (figure II.2.13) montrent un effet très important de la température jouant sur la texture et la fluidité des écoulements dans le film. L'observation de ces écoulements permet de savoir si le film est plutôt "rigide" ou "fluide". Il est également important de constater que les effets sont radicalement différents

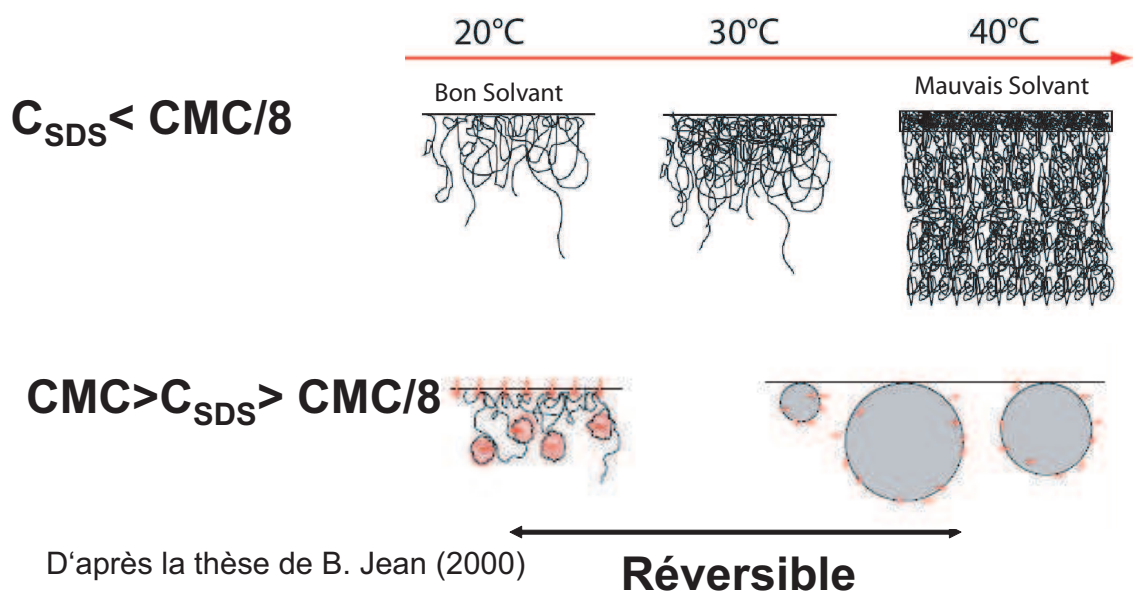
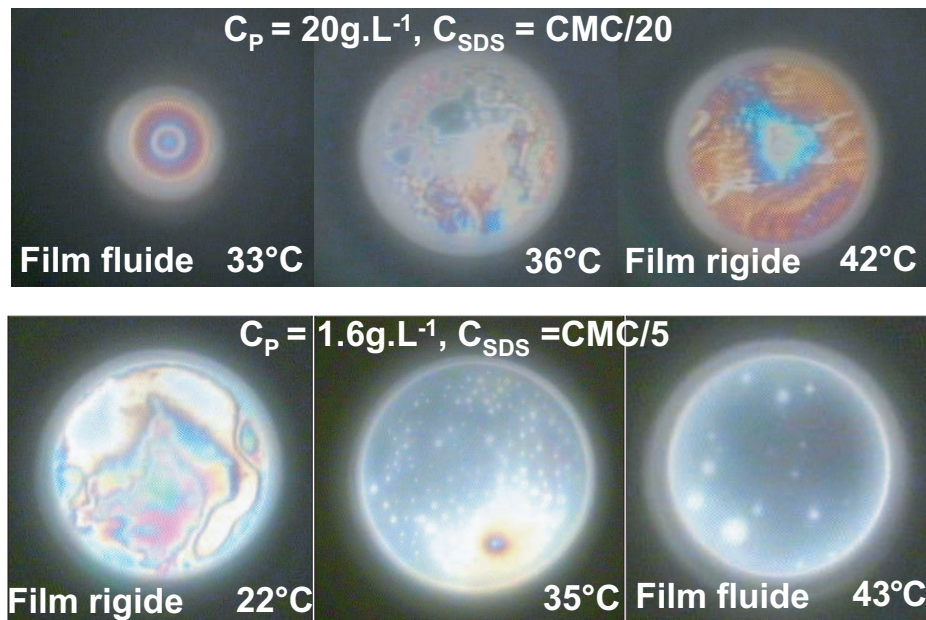


Figure II.2.13 – En haut : photographies de films uniques de PNIPAM-SDS dans deux gammes différentes de concentration, en fonction de la température. En bas : schémas extraits de la thèse de B. Jean représentant l'interprétation du comportement du polymère et du tensioactif à l'interface liquide-air.

suivant les concentrations étudiées. A titre de comparaison, nous présentons ainsi une expérience pour laquelle $C_P = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_S = CMC/10 = 0.24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et une autre où $C_P = 1.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_S = CMC/5 = 0.48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans le premier cas, le film est “fluide” à basse température, et devient “rigide” et non homogène après la transition. Dans le second cas, le comportement est totalement inversé : d’un film rigide à basse température, on passe à un film liquide, très fin et présentant des petits points blancs correspondant très probablement à des agrégats. Bien qu’il soit difficile dans notre cas de comparer nos études avec celles de L.T Lee et B. Jean, complètes mais concernant des concentrations différentes, un polymère d’une autre taille et une autre méthode (expérience de diffusion de neutrons), il est intéressant de faire une comparaison qualitative de nos observations et de leurs interprétations. Les schémas, en bas de la figure II.2.13 sont extraits de la thèse de B. Jean [85] et montrent une vision simplifiée de la structure du PNIPAM et du SDS à l’interface en fonction de la température et de la concentration. Ainsi, pour des concentrations de SDS très faibles, celui-ci est “invisible” et le polymère occupe l’ensemble de la place à l’interface, donnant une couche de plus en plus épaisse lorsque la température augmente. Pour des concentrations plus élevées, le polymère et le tensioactif forment des complexes, s’associent, pour donner un comportement bien particulier. Des colliers de micelles et de SDS se créent à basse température et s’adsorbent à l’interface. Puis, à haute température, des colloïdes riches en PNIPAM stabilisés par des molécules de SDS se forment et donnent une interface faiblement couverte. En augmentant encore la concentration, lorsque la CMC est dépassée, les molécules de SDS occupent alors une place privilégiée à l’interface et plus aucun effet de la température n’est observé. Un lien important peut être fait entre l’interprétation des photographies et des schémas, et il est donc très probable que nous nous retrouvons dans des cas de figure similaires. Il serait par conséquent particulièrement intéressant de développer l’étude en étudiant systématiquement de plus grandes gammes de concentration de SDS et de PNIPAM avec l’expérience de film unique.

Nous avons par la suite tenté de réaliser à partir des mêmes solutions des mousses tridimensionnelles par la technique de bullage, de la même manière que précédemment. Nous avons cependant rencontré les mêmes problèmes de stabilité que pour la mousse à base d’une solution de PNIPAM seul. Comme nous l’avons déjà expliqué, l’ajout d’une grande quantité de SDS supprime systématiquement la thermosensibilité ayant pu exister et nous nous sommes donc limités à des concentrations faibles de tensioactifs. Il s’est avéré que dans des gammes de concentration C_S raisonnables, la stabilité de la mousse n’était pas bonne. Nous avons toujours une mousse trop instable pour suivre correctement le drainage, faire des modifications de la température *in situ* ou encore faire de la rhéologie, elle est

donc inutilisable.

2.4 Conclusions

Le Poly(N-isopropylacrylamide) ou PNIPAM est un polymère thermosensible et amphiphile, présentant une température de transition (LCST), en apparence idéale pour réaliser des mousses réagissant de manière contrôlée à la température. Une viscoélasticité interfaciale apparaît dès le passage de la température critique ($T_c = 33^\circ\text{C}$), et cette variation de la viscoélasticité à l'échelle de l'interface avec la température nous laisse supposer que des effets intéressants pourraient être observés à l'échelle de la mousse. Malgré cet effet frappant, il n'a pas été possible pour des raisons de stabilité principalement de réaliser des mousses thermosensibles. Nous avons donc par la suite ajouté une faible quantité de SDS, souhaitant ainsi obtenir des effets thermosensibles tout en augmentant la stabilité de la mousse.

L'ajout de SDS, même en très faible quantité, a complètement supprimé la thermo-sensibilité à l'échelle de l'interface liquide-air en dilatation-compression et en cisaillement. En revanche, il nous a été possible de réaliser des films uniques stables et, à cette échelle, nous avons remarqué de manière surprenante, eu égard aux résultats obtenus à l'interface, une thermoréactivité importante, réversible et dépendant de la concentration C_S . Un lien a pu être fait entre les résultats de L. Lee et B. Jean réalisés en diffusion de neutrons. Malheureusement, la stabilité des mousses tridimensionnelles réalisées s'est avérée par contre aussi mauvaise que dans le cas du PNIPAM pur. Il n'a donc pas été possible de les étudier, et nous n'avons donc pas fabriqué de mousse thermosensible. Par conséquent, l'addition de SDS en quantité raisonnable détruit les effets thermosensibles à l'échelle de l'interface mais permet de réaliser des films uniques stables et réactifs. Les concentrations ont été cependant trop faibles pour augmenter la stabilité de la mousse.

D'autres remarques doivent être faites sur les expériences réalisées pouvant éclairer sur les différences notables observées entre les comportements aux différentes échelles (notamment sur le lien entre interface et film dans le cas du PNIPAM-SDS). Tout d'abord, les solutions de PNIPAM ou de PNIPAM-SDS n'ont pas la même histoire dans les différents types d'expériences (interfaciales, de films, de mousses). L'adsorption était très lente à l'échelle de l'interface et la température augmentée très progressivement. Par contre, dans les expériences de films et de mousse, la solution était préchauffée avant les expériences et les interfaces créées brutalement. Il est bien évident que former des bulles par un fritté produit des interfaces comprimées très rapidement sans une stabilisation lente typique des mesures interfaciales. Nous ne

formons donc pas dans les expériences aux différentes échelles les mêmes interfaces, ce qui peut expliquer le problème rencontré pour faire le lien entre elles. En conclusion, nous pouvons donc dire qu’il n’est pas si facile de lier le comportement aux différentes échelles constituant une mousse et que de nouvelles études à ce sujet pourraient se montrer particulièrement riches en enseignements.

Pour finir, des études complémentaires sur le PNIPAM associé ou non à du SDS apporteraient probablement des réponses plus complètes au sujet du comportement complexe de ce système. Il est par conséquent envisageable d’effectuer des études systématiques sur de plus grandes gammes de concentrations et sur différents types de PNIPAM (différentes longueurs de chaîne). Ceci pourrait nous permettre à terme de surmonter les difficultés rencontrées lors des essais de fabrication de mousse en mettant en évidence un “point de fonctionnement” optimal pour observer des effets thermosensibles clairs sur une mousse bien stable.

Le caractère thermosensible des interfaces réalisées est particulièrement intéressant en soi. Cette propriété pourrait être utilisée dans le cas de systèmes différents des mousses et pour lesquels les modules interfaciaux dilatationnels E et de cisaillement G_i jouent un rôle important. Il nous serait ainsi possible de réaliser des gradients de viscoélasticité interfaciale bien contrôlés. D’une façon générale, ce système pourrait s’avérer particulièrement intéressant dans le cas des études d’écoulements avec une surface libre lorsqu’il existe des couplages entre l’écoulement dans le volume et sur la surface (problème de Landau-Levich [92], phénomènes capillaires...). Les solutions de PNIPAM pourraient être particulièrement appropriées lors d’études nécessitant la modification précise de la viscosité interfaciale.

Chapitre 3

Vers des mousses photosensibles

Dans l'optique de créer des mousses réagissant à des stimuli extérieurs, nous avons travaillé avec des chimistes de l'ENS Chimie à Paris (D. Baigl et A. Diguet). A l'Institut de Physique de Rennes, mon travail lors de cette collaboration a consisté à effectuer des études interfaciales et à apporter une aide à la compréhension des expériences réalisées à l'ENS. Certaines molécules utilisées dans ce laboratoire ont la propriété intéressante de réagir à la lumière. La plus couramment utilisée est la molécule azobenzène triméthylammonium bromide, aussi nommée AzoTAB. L'AzoTAB passe de la configuration *trans* à *cis* lorsqu'elle est irradiée par de la lumière dans l'ultra-violet ($\lambda \approx 360$ nm). Le passage de *trans* à *cis* est totalement réversible, on peut ainsi revenir à la configuration originale en appliquant de la lumière dans le visible, idéalement à $\lambda \approx 460$ nm c'est-à-dire dans le bleu (figure II.3.1) [93]. Cette molécule aux propriétés si particulières a été utilisée pour compacter et décompacter de l'ADN à volonté, simulant ainsi son comportement lors de la réplication cellulaire [94, 95] ainsi que lors des réactions de transcription et de traduction [96].

Cette molécule est par ailleurs tensioactive, ce qui pourrait permettre la réalisation d'interfaces et de mousses à partir d'une solution contenant de l'AzoTAB. Pour rendre l'AzoTAB plus tensioactif, des chaînes carbonées supplémentaires peuvent être greffées. Nous avons ainsi à notre disposition plusieurs molécules de la même famille, appelées AzoC₃, AzoC₅ ou encore AzoC₈ en fonction de la longueur de chaîne, toutes gardant cette capacité à changer de configuration. Il se trouve par ailleurs que les deux configurations *trans* à *cis* n'ont pas la même hydrophobicité. D'où l'intérêt que nous pouvons porter à ce genre de molécules pour tenter de créer une mousse réagissant à la lumière. Il reste néanmoins à mesurer les tensions superficielles pour les différentes molécules et configurations.

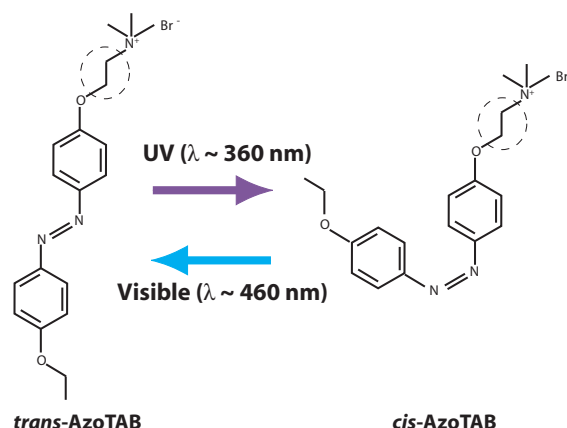


Figure II.3.1 — Structure moléculaire et configurations de la molécule d’AzoTAB en lumière visible et UV. Le passage de la configuration *trans* à *cis* est réversible. Des carbones supplémentaires peuvent être greffés sur cette molécule (cercle en pointillés), donnant ainsi des molécules plus longues disposant de propriétés similaires (AzoC₃, AzoC₅, AzoC₈).

3.1 Etudes interfaciales

3.1.1 Expériences

Pour mieux caractériser le caractère tensioactif de ces molécules, dans le cadre de notre collaboration avec l’ENS et disposant d’un tensiomètre à goutte, nous avons réalisé au laboratoire des mesures de tension de surface de ces différentes molécules sous lumière visible et sous lumière UV. Etant donné la faible quantité de produit dont nous avons disposé, nous nous sommes placés en configuration goutte pendante.

L’objectif de départ était de déterminer la valeur de la concentration micellaire critique de ces différents produits et d’étudier la modification de la tension de surface lors du changement de configuration. Pour déterminer la CMC, nous avons réalisé des mesures pour des concentrations croissantes (voir I.1.1, figure I.1.3). La figure II.3.2 montre des mesures de tension de surface au cours du temps pour deux des produits testés (AzoTAB et AzoC₈) sous lumière visible.

Nous avons ensuite éclairé des gouttes de ces molécules photosensibles avec une lumière UV au cours de l’adsorption. Pour cela, nous utilisons une lampe UV (11-SC-1 Pen-Ray, UVP, Upland, CA, USA) émettant à 365 nm placée au-dessus de la cuvette du tensiomètre à goutte. Nous avons réalisé dans un premier temps deux mesures de tension de surface dynamique avec des gouttes de solution d’AzoTAB à 2 mM : l’une en lumière visible, l’autre en lumière UV. Puis, sur une troisième goutte, nous avons démarré la mesure avec la lumière blanche et utilisé pendant quelques instants au cours de l’adsorption la lampe UV. La figure II.3.3 présente les résultats qui ont pu être obtenus.

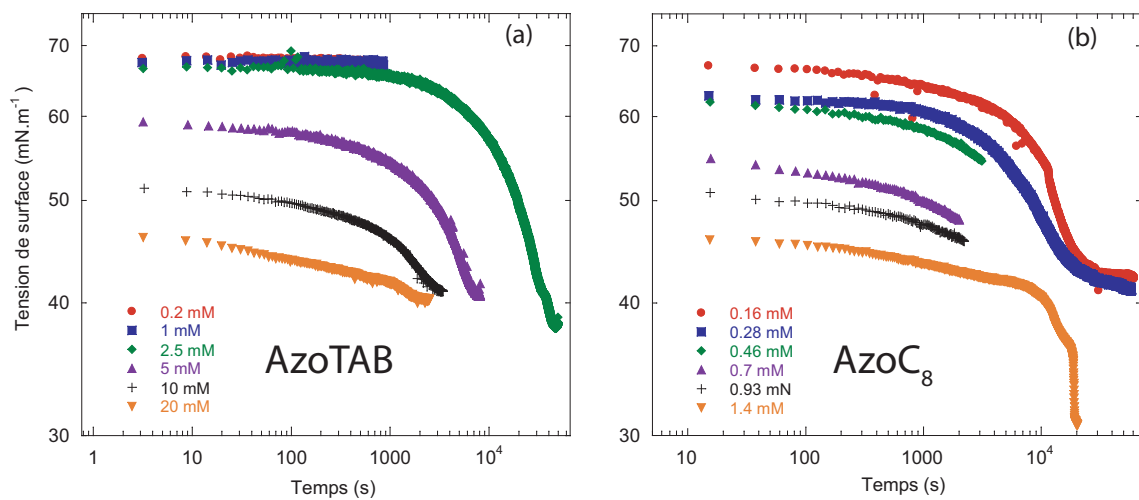


Figure II.3.2 – Mesures de la tension de surface en fonction du temps pour des solutions à différentes concentrations : (a) d'AzoTAB, (b) d'AzoC₈.

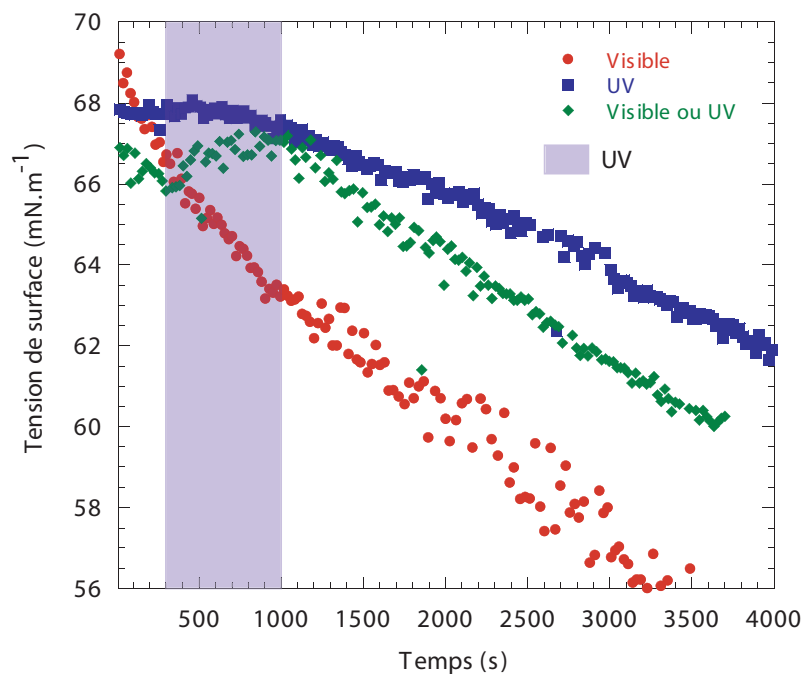


Figure II.3.3 – Mesure de tension de surface d'une solution d'AzoTAB à 2 mM. La zone indiquée en violet correspond à la période d'éclairage sous lumière UV (◆)

La solution d'AzoTAB n'a donc pas la même tension de surface en configuration *trans* (visible) et en configuration *cis* (UV). Il est très intéressant de constater par ailleurs que nous avons pu passer approximativement de la courbe "visible" à la courbe "UV" en appliquant pendant une dizaine de minutes sur une goutte de la lumière UV. Ceci montre que le changement de configuration de la molécule d'AzoTAB est relativement rapide et se traduit clairement sur nos mesures par une variation de tension de surface. Ainsi, la configuration *cis* de la molécule d'AzoTAB est moins tensioactive que la configuration *trans*. La variation de tension de surface observée n'est cependant pas d'amplitude très importante ($\approx 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$).

Nous avons ensuite effectué des cycles UV-visible sur une solution d'AzoC₈ à 1.4 mM (figure II.3.4).

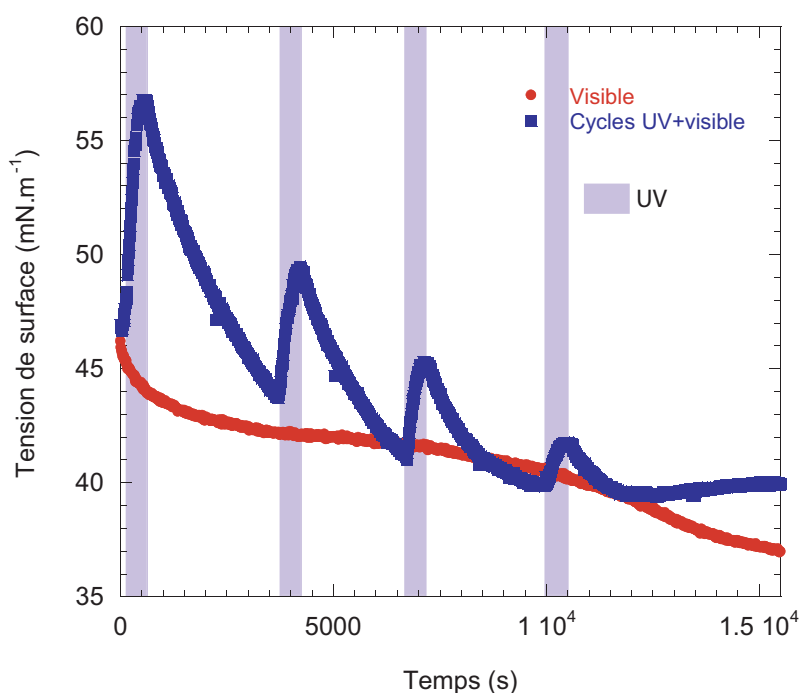


Figure II.3.4 – Mesure de tension de surface d’une solution d’AzoC₈ à 1.4 mM. La zone indiquée en violet correspond à la période d’éclairement sous lumière UV (■)

Nous voyons ici que le passage de configuration *trans* (visible) à *cis* (UV) se traduit de la même façon que pour l’AzoTAB. L’amplitude de la variation de tension de surface est cependant bien plus élevée ici : le changement de configuration, de par le nombre de carbones impliqués dans la chaîne, a donc un effet bien plus net. Il semble par ailleurs en faisant plusieurs cycles successifs que la variation entre σ_{cis} et σ_{trans} diminue au cours du temps mais cela reste à vérifier.

3.1.2 Analyse et discussions

Les expériences réalisées en lumière visible ont été réalisées dans le but de déterminer la concentration micellaire critique des solutions de molécules photosensibles utilisées. Nous pouvons remarquer sur les figures II.3.2 que le temps nécessaire à la stabilisation est très long. Nous n'avons par ailleurs pas réussi avec la méthode classique (en traçant la tension de surface en fonction de la concentration) à déterminer la concentration micellaire critique : en effet, la valeur de stabilisation aux temps longs est toujours proche de $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. On aurait pourtant pu s'attendre à avoir des valeurs de tension de surface à la stabilisation bien supérieures pour les très faibles concentrations. En traçant ces données différemment, de la même manière qu'en figure I.1.3, et pour différents temps de mesure, nous pouvons également constater qu'il n'y a pas de plateau de tension de surface constante (figure II.3.5).

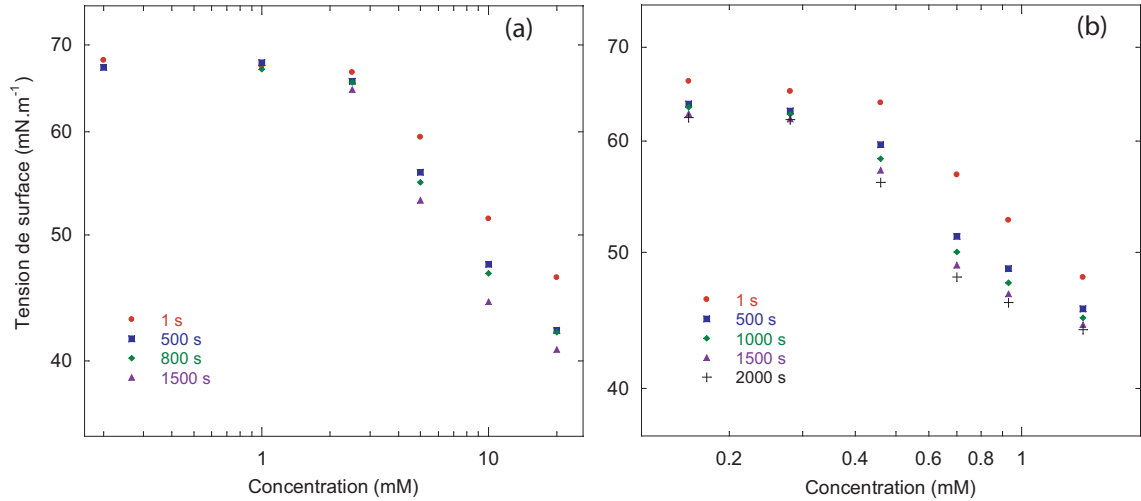


Figure II.3.5 — Représentation de la tension de surface en fonction de la concentration à des temps d'adsorption différents : (a) AzoTAB (aux temps 1, 500, 800, 1500 s) (b) AzoC₈ (aux temps 1, 500, 1000, 1500, 2000 s). Une pseudo-CMC peut éventuellement être définie sur le graphique (b) mais cette valeur n'est clairement pas exacte au vu des courbes tracées en figure II.3.2(b).

Nous pouvons tenter de définir aux temps longs (2000 s, sur la figure II.3.5(b)) pour l'AzoC₈ une pseudo-CMC car on devine un léger changement de pente, mais au vu des courbes de tension de surface dynamique (figure II.3.2) on se rend bien compte que cette démarche n'est valable qu'aux temps courts et inexacte aux temps longs. Comme nous ne pouvons pas définir de CMC, il n'y a donc pas d'équilibre thermodynamique entre l'interface et le volume. Pour la configuration *trans* qui nous intéresse ici, les valeurs de la CMC données par la littérature varient de 5.3 mM à 10 mM suivant les auteurs et les techniques utilisées [97, 94]. Nous pouvons alors nous poser la question de la validité de nos expériences. En regardant d'un peu plus près la goutte en elle-même, nous constatons que sa coloration varie légèrement

de sa création à la fin de l'expérience : d'une coloration jaune elle passe à un orange prononcé. En outre, le prélèvement d'une goutte âgée de plusieurs heures (4 ou 5 h typiquement) a permis de voir que le changement de couleur est dû à la présence d'une coque quasiment rigide entourant le liquide et constituée de molécules concentrées. Même si la concentration peut très légèrement augmenter lors des expériences longues en goutte pendante à cause de l'évaporation, cela n'explique en rien ce phénomène, car nous avons clairement ici une concentration inhomogène dans la goutte avec une interface beaucoup plus concentrée que le volume. C'est donc un phénomène physique, et non un artefact expérimental, qui explique nos résultats. Nous supposons à présent que ces molécules forment des multicouches et que, par conséquent, elles se concentrent toujours plus à l'interface. Une fois l'interface saturée, la tension de surface demeure bien entendu constante, mais même pour des concentrations très faibles de produit nous aurons la même valeur d'équilibre, les molécules ne souhaitant que s'adsorber. Tant que des molécules d'AzoTAB seront présentes dans le volume, elles chercheront à s'adsorber, créant ainsi une différence de concentration très importante entre la zone proche de la surface et le volume dans son ensemble. La recherche d'une concentration micellaire critique s'avère donc impossible par cette technique car il n'y a pas de désorption des molécules, ni d'équilibre entre la surface et le volume. N'étant donc jamais en situation d'équilibre thermodynamique, il ne faut pas chercher à déterminer de concentration micellaire critique.

Les cycles UV-visible nous montrent bien la différence d'hydrophobicité entre les espèces *trans* et *cis*. L'amplitude de la variation de tension de surface est nettement plus visible pour la molécule ayant le plus de carbones (AzoC₈), le rendant sans doute plus intéressant pour réaliser des mousses réagissant à la lumière.

La dynamique d'adsorption de ce type de molécules est complexe notamment à cause de la coexistence probable des deux configurations *trans* et *cis* en volume. Ce sujet est encore largement ouvert et il reste à comprendre quelles sont les espèces présentes à l'interface en fonction du temps et de la longueur d'onde appliquée. Des études récentes [98] et en cours mettent en évidence la complexité de ce système. Les expériences que nous avons menées nous laissent à penser que nous sommes dans le cas d'une adsorption irréversible de molécules à l'interface.

3.2 Des gouttes manipulées par la lumière

Un autre sujet d'étude a émergé au vu des résultats observés sur la dépendance de la tension de surface avec la longueur d'onde. Le fait de pouvoir modifier rapidement et localement σ laisse à penser qu'il serait aisé de réaliser des gradients de tension de

surface et donc d'induire un mouvement de liquide comme dans les expériences bien connues de thermocapillarité [99]. Les expériences sur des gouttes d'huile flottant à la surface d'un bain d'AzoTAB ont été réalisées à l'ENS Chimie à Paris par A. Diguët et D. Baigl. Notre rôle a été de participer à l'interprétation des données obtenues ainsi qu'à mesurer les différentes tensions de surface en jeu et leurs variations.

3.2.1 Du gradient de tension de surface au mouvement photo-induit

L'expérience menée à l'ENS consiste en une goutte de $3\mu\text{L}$ d'acide oléique déposée sur un bain d'AzoTAB (5 mL de solution à une concentration de 2 mM), placé dans une boîte de Petri (diamètre 5.1 mm) (figure II.3.6). Ce récipient est placé sous l'objectif x10 d'un microscope (Zeiss) sur une platine motorisée et peut être éclairé par deux longueurs d'onde différentes : 365 nm (UV) et 475 nm (visible), à l'aide de filtres. Avec ce dispositif, il est possible d'illuminer partiellement la goutte flottante.

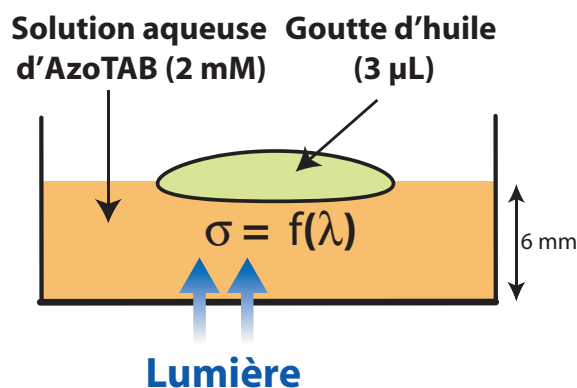


Figure II.3.6 – Système expérimental. Les tensions de surface (interfaces AzoTAB/acide oléique et AzoTAB/air) dépendent de la longueur d'onde. La goutte sera illuminée partiellement.

Lorsque la goutte est partiellement éclairée avec de la lumière UV, elle fuit spontanément la zone illuminée (figure II.3.7(a)). En suivant la goutte (à l'aide de la platine motorisée) pour maintenir l'illumination partielle, le mouvement se poursuit sur une distance de quelques centimètres à une vitesse pouvant aller jusqu'à $300\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. En éclairant ensuite partiellement au même endroit cette goutte avec de la lumière visible à 475 nm, on observe un mouvement dans la direction opposée à la précédente c'est-à-dire vers la zone illuminée (figure II.3.7(b)). Ce mouvement peut être répété avec la même goutte pendant plusieurs cycles sur des distances de quelques centimètres (figure II.3.7(c)).

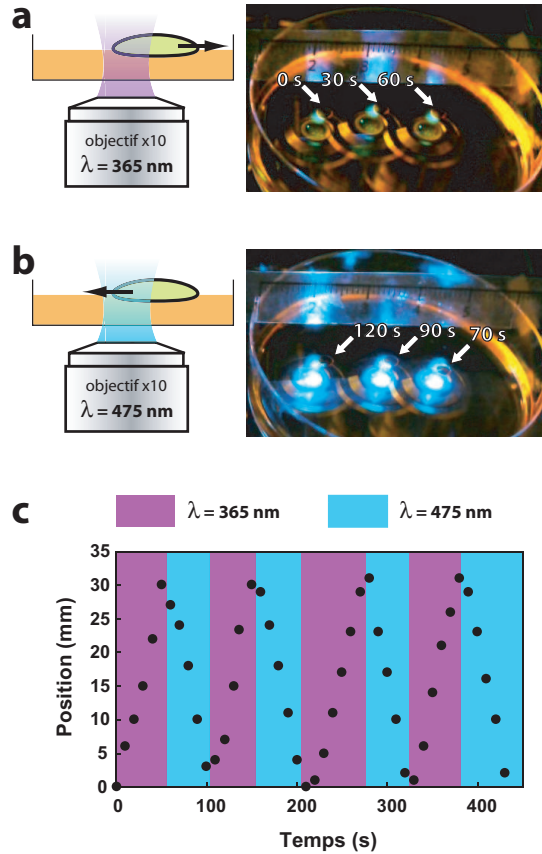


Figure II.3.7 – Déplacement réversible d’une goutte sous illumination partielle. Schéma (à gauche) et photo (à droite) de l’expérience. (a) $\lambda = 365 \text{ nm}$, la goutte fuit la lumière, (b) $\lambda = 475 \text{ nm}$, la goutte auparavant illuminée partiellement sous UV est attirée par la lumière. L’objectif suit en permanence la goutte afin de maintenir l’illumination partielle. Ces photos sont obtenues en superposant des images du film obtenu pendant la manipulation. Les flèches indiquent le temps et la position de la goutte et la règle placée au-dessus est graduée en centimètres. (c) Position X de la goutte le long du diamètre de la boîte de Petri en fonction du temps t . Les aplats de couleur représentent la longueur d’onde appliquée. Quatre cycles 365 nm/475 nm sont représentés.

Trois autres expériences complémentaires ont été réalisées de manière à nous aider à comprendre les mécanismes en jeu dans ce problème. Tout d’abord, des particules de polystyrène de taille micrométrique ont été insérées dans la goutte d’huile avant de l’éclairer partiellement. Cela a permis d’observer, lorsque la goutte était partiellement illuminée par de la lumière UV, un mouvement de convection interne à la goutte. La deuxième manipulation a consisté à faire l’expérience inverse de ce qui a été réalisé auparavant, à savoir placer une goutte d’AzoTAB dans un bain d’acide oléique (de densité plus faible). Un mouvement similaire de la goutte a été observé mais s’est arrêté au bout de quelques millimètres seulement. Nous avons ensuite effectué la même expérience pour une goutte d’acide oléique posée sur un bain d’eau sans AzoTAB. Aucun mouvement n’a été observé, ce qui confirme que le déplacement est bien dû à un changement de la longueur d’onde appliquée et non à un effet thermique, négligeable dans notre cas.

La goutte se déplace donc spontanément vers les zones éclairées par de la lumière visible et est repoussée par celles illuminées par de la lumière UV. S’appuyant sur ces observations, un piège à goutte a été conçu à l’ENS (figure II.3.8). La goutte d’huile est ainsi éclairée par le bas avec de l’UV et par le haut avec une lumière visible à 475 nm. L’objectif x2.5 est cette fois-ci utilisé de manière à avoir un faisceau plus large que la goutte elle-même. La lumière visible passe quant à elle à travers un condenseur permettant de réduire la taille du faisceau jusqu’à une taille légèrement supérieure au diamètre de la goutte et inférieure au faisceau de la lumière UV.

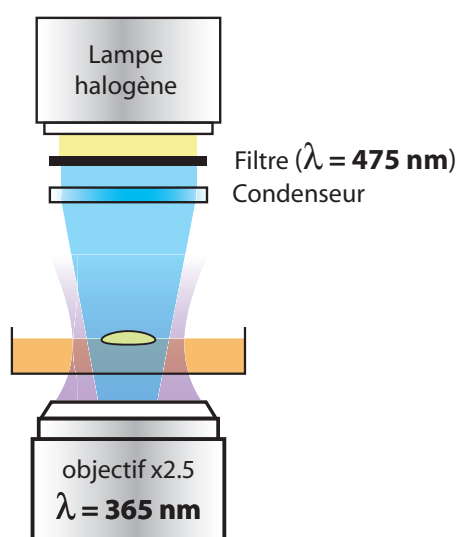


Figure II.3.8 – Principe du piège à goutte ou piège chromocapillaire.

Une goutte flottante “lancée” à l’aide d’une pipette vers ce piège est complètement stoppée au milieu de la zone éclairée en lumière visible. Ensuite, lorsque la boîte de Petri est déplacée à l’aide de la platine motorisée à une certaine vitesse v , la goutte

reste piégée et se déplace donc relativement à la boîte de Petri. La figure II.3.9 montre la position relative de la goutte en fonction de v , vitesse de la boîte de Petri.

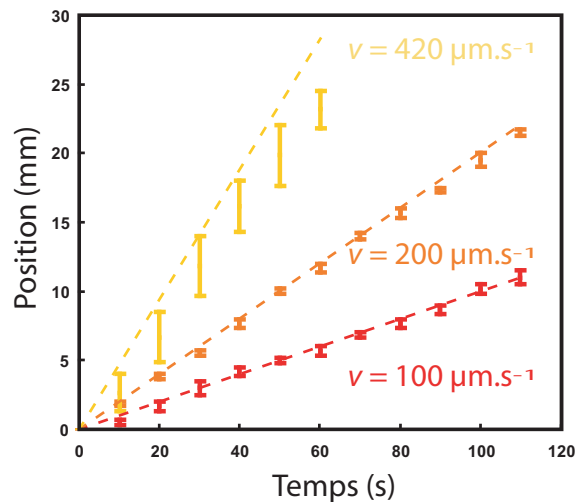


Figure II.3.9 – Position X du centre de la goutte en fonction du temps t pour un mouvement linéaire de $v = 100, 200$, et $420 \mu\text{m.s}^{-1}$. Les mesures ayant été reproduites plusieurs fois, les barres représentent la position moyenne de la goutte \pm l'écart-type. Les lignes pointillées correspondent au déplacement de la boîte de Petri.

La goutte peut rester ainsi piégée jusqu'à des vitesses de déplacement de $200 \mu\text{m.s}^{-1}$. De 200 à $400 \mu\text{m.s}^{-1}$ la goutte suit le piège en quittant petit à petit son centre. A $420 \mu\text{m.s}^{-1}$, elle se déplace beaucoup plus lentement que celui-ci et le quitte parfois. Au-delà, elle ne suit plus du tout le déplacement du piège. Il a ainsi été possible de déplacer une goutte précisément à des vitesses de $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ le long de trajectoires complexes. En figure II.3.10 nous présentons un exemple de ce qui peut être obtenu. Les photos sont des superpositions d'images prises à des temps différents pendant le déplacement de la boîte de Petri.

3.2.2 Etudes interfaciales complémentaires

Nous avons dans le paragraphe I.3.1 étudié l'influence de la lumière UV sur la tension de surface à l'interface liquide-air. Dans le cas des expériences sur les gouttes menées à l'ENS, nous avons également affaire à une interface liquide-huile et huile-air, la goutte étant posée sur un bain d'AzoTAB, et il semble indispensable de caractériser l'influence de la lumière UV sur la tension de surface de ces deux dernières interfaces. Ces mesures effectuées à Rennes ont été réalisées en configuration goutte montante (goutte d'acide oléique dans la solution d'AzoTAB). De la même manière que pour l'interface air/AzoTAB, la lumière UV fait augmenter

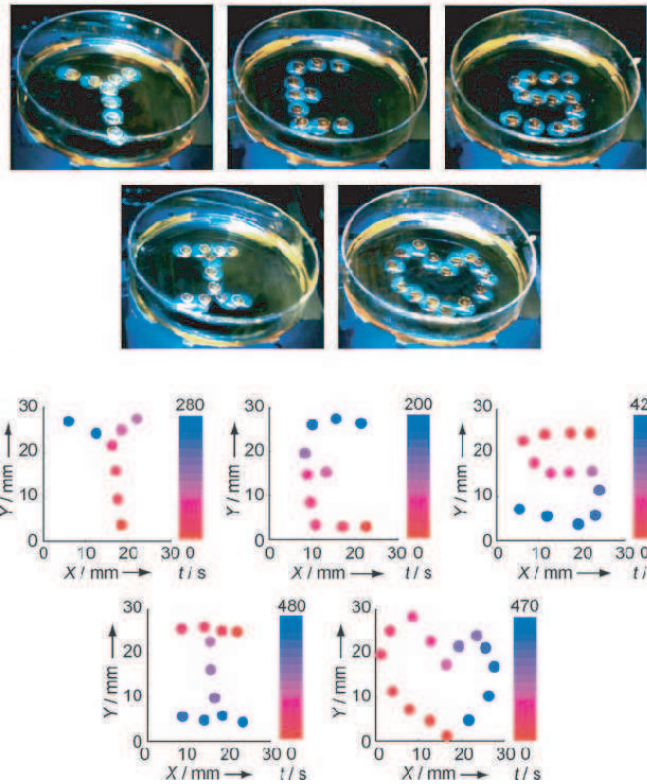


Figure II.3.10 – Montage photo représentant le mouvement d'une goutte suivant des trajectoires complexes, formant ainsi les lettres Y, E, S, I et un coeur. Au-dessous sont indiquées les positions de la goutte sur les différentes images, un code couleur donnant une information sur le temps t de la mesure.

la tension de surface de l'interface acide oléique/AzoTAB (figure II.3.11).

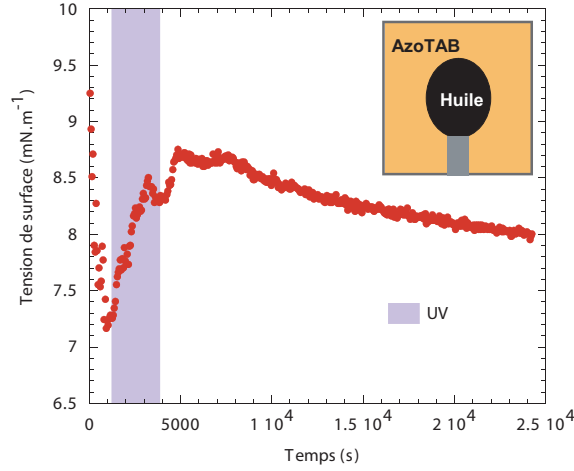


Figure II.3.11 — Mesure de tension de surface d'une goutte d'huile plongée dans une solution aqueuse d'AzoTAB à 2 mM. La zone colorée correspond à la période d'illumination avec le stylo-UV.

La différence de tension de surface est faible ($1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) mais reproductible. Il y a par ailleurs une légère inertie lors de l'application des différentes longueurs d'onde, ce qui n'est pas étonnant compte tenu de la quantité d'AzoTAB présente dans ces expériences (environ 5 mL). Nous avons vérifié par ailleurs que l'interface acide oléique/air n'est pas sensible aux variations de la longueur d'onde appliquée. Dans notre système, deux interfaces sont donc sensibles à la longueur d'onde avec $\sigma_{cis} > \sigma_{trans}$ et $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

3.2.3 Interprétation des données expérimentales

Le déplacement de fluides induit par des modifications de la tension de surface a déjà été observé. Ces modifications peuvent être obtenues par des méthodes électriques [100], chimiques [101, 102], ou encore thermiques [103, 104]. Pour expliquer nos observations, nous ne pouvons utiliser une description prenant en compte les tensions de surface statiques et il faut introduire des effets dynamiques. Young *et al.* ont étudié en 1958 [99] le mouvement d'une bulle immergée dans un liquide soumis à un gradient de température et donc de tension de surface. Dans cette configuration, un flux est créé, dirigé des grandes vers les basses températures. La mise en mouvement de fluide sous l'effet d'un gradient de tension de surface constitue l'effet Marangoni (figure II.3.12). Ce flux induit donc le mouvement de la bulle d'air vers les grandes températures c'est-à-dire vers la tension de surface la plus faible. Dans le cas où le gradient de surface est induit par une différence de

température, on appelle ce phénomène “effet thermocapillaire”.

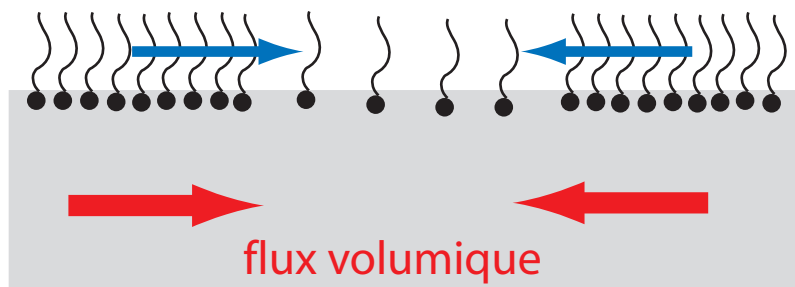


Figure II.3.12 – Effet Marangoni : lorsque qu’un endroit de la surface est déplété en tensioactifs et donc a une tension de surface plus élevée, des tensioactifs se déplacent afin de repeupler la surface de manière homogène. Le déplacement de tensioactifs dû au gradient de tension superficielle induit un écoulement volumique (symbolisé ici par les flèches rouges).

Les différentes études interfaciales ont permis de mettre en évidence la dépendance de la tension de surface avec la longueur d’onde de l’éclairage, liée aux deux différentes configurations prises par la molécule d’AzoTAB : *cis* sous UV (365 nm) et *trans* sous lumière visible (475 nm). Nous pouvons donc faire une analogie entre les expériences de déplacement de gouttes d’acide oléique et les expériences de Young. Dans les deux cas une différence de tension de surface est créée et est à l’origine du mouvement du liquide (effet Marangoni). Dans notre cas, nous avons donc un effet que nous avons baptisé “effet chromocapillaire”, analogue à l’effet thermocapillaire de l’expérience de Young, car cette fois-ci la direction du gradient dépend de la longueur d’onde. Nous avons représenté en figure II.3.13 la forme qualitative des différents écoulements présents dans ce problème qui permettent d’expliquer le mouvement.

Le flux à l’extérieur de la goutte (bain d’AzoTAB) est unidirectionnel et dirigé des basses vers les grandes tensions de surface : ceci induit une recirculation à l’intérieur de la goutte et un mouvement de celle-ci dans la direction opposée à celle du flux extérieur. L’expérience réalisée en ajoutant des particules de polystyrène dans la goutte d’acide oléique a mis en évidence ce mouvement de convection interne à la goutte.

Comme nous l’avons déjà évoqué, illuminer une goutte à 475 nm après une période d’éclairage sous UV la fait se déplacer vers la lumière (figures II.3.7(b) et II.3.13(a) et (b)). L’effet Marangoni explique également cette observation. La zone non-illuminée s’enrichit pendant l’exposition à l’UV de molécules en configuration *cis*. En appliquant ensuite de la lumière visible à la place de l’UV, la goutte se déplace de la même manière des grands σ (zone non-illuminée enrichie en *cis*-AzoTAB) aux

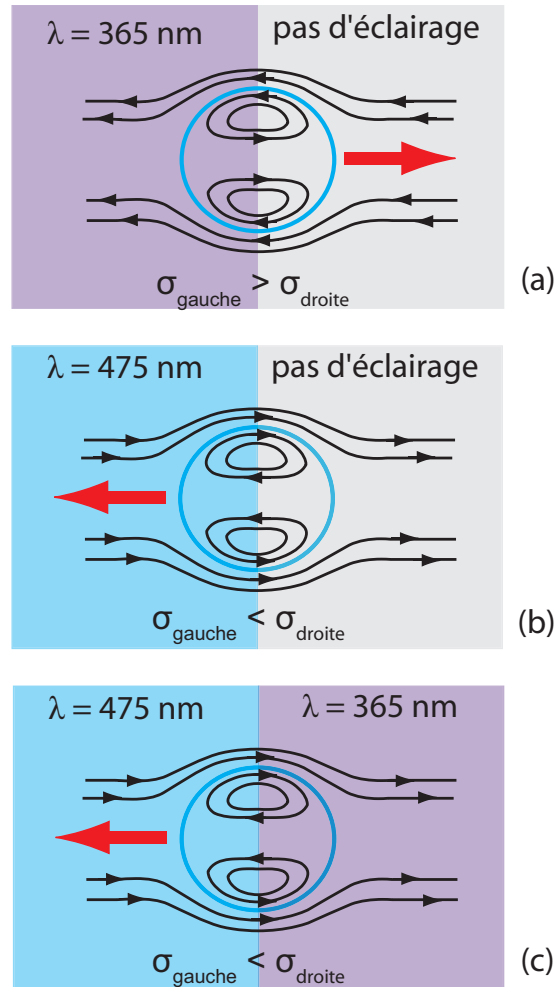


Figure II.3.13 – Principe de l'effet chromocapillaire (vue en coupe) : représentation schématique bidimensionnelle des écoulements Marangoni externe et interne à la goutte dans trois situations. (a) La goutte est éclairée partiellement par de l'UV et fuit alors cette zone. (b) La goutte précédemment partiellement éclairée par de l'UV est illuminée partiellement par de la lumière visible. Elle se dirige alors vers la zone éclairée. (c) Représentation schématique du piège chromocapillaire où les deux longueurs d'onde sont utilisées afin de maintenir la goutte dans la zone illuminée par la lumière visible.

petits σ (zone illuminée à 475 nm, composée principalement de *trans*-AzoTAB).

L'expérience consistant à placer cette fois-ci une goutte d'AzoTAB dans un bain d'acide oléique montre par ailleurs qu'un réservoir important de molécules est nécessaire pour entretenir le déplacement. La goutte se déplace également dans ce cas mais sur des distances bien plus courtes (quelques millimètres au lieu de plusieurs centimètres). Lorsque la grande majorité des AzoTAB est passée de la configuration *trans* à *cis*, et que la recirculation interne à la goutte a bien homogénéisé la concentration, il n'y a alors plus de gradient de tension de surface et le mouvement s'arrête. Lorsqu'au contraire la molécule d'AzoTAB est présente à l'extérieur de la goutte, il y a suffisamment de molécules à transformer pour assurer que le profil de concentration *cis/trans* demeure constant et par conséquent pour maintenir un déplacement sur de plus longues distances.

L'association de faisceaux UV et visible permet de réaliser un piège à goutte qui peut donc être appelé piège "chromocapillaire". Le fait que la goutte fuit la zone éclairée par de l'UV permet de la déplacer à volonté sur la surface du bain d'AzoTAB. Une représentation schématique des flux est montrée en figure II.3.13(c).

Ces expériences montrent qu'il est possible de manipuler de manière précise des gouttes d'huile flottant à la surface d'un liquide composé d'un tensioactif photosensible. L'effet chromocapillaire offre donc la possibilité d'utiliser la lumière comme un stimulus extérieur permettant le mouvement de liquides. Il a été ainsi possible de créer des "pinces optiques", dont le principe pourrait servir à terme pour la manipulation de solutions disponibles en petite quantité. Un tel système pourrait s'avérer par ailleurs utile en microfluidique.

3.3 Vers des mousses réagissant à la lumière

Une solution de ces tensioactifs photosensibles peut être une excellente base pour la fabrication d'une mousse réagissant à la lumière. L'inconvénient principal réside ici dans l'instabilité des mousses formées directement à partir de ces composés. La tension de surface est tout de même relativement élevée dans les premières secondes suivant la formation de l'interface (environ $50\text{-}60\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), ce qui est un frein notable à la stabilisation rapide des films formés en quelques secondes.

Pour tenter de passer outre ce problème, nous avons tenté d'ajouter une certaine quantité d'un autre tensioactif cationique commun et tout à fait classique, le tétradécyltriméthylammonium bromide (TTAB). L'AzoC₈ étant le plus tensioactif

de la famille de tensioactifs photosensibles à notre disposition, nous l'avons choisi pour effectuer ces essais. Deux solutions d'AzoC₈ et de TTAB ont donc été préparées. La première a été préparée en fixant la concentration d'AzoC₈ à 0.28 mM et celle de TTAB à 5.7 mM. La seconde est une solution d'AzoC₈ à 1 mM et de TTAB à 2.4 mM. A titre indicatif, la concentration micellaire critique du TTAB est égale à 3.6 mM. La figure II.3.14 montre une mesure de tension de surface dynamique de ces deux mélanges en configuration goutte pendante. Nous avons appliqué une lumière UV au bout de 60 s de mesure.

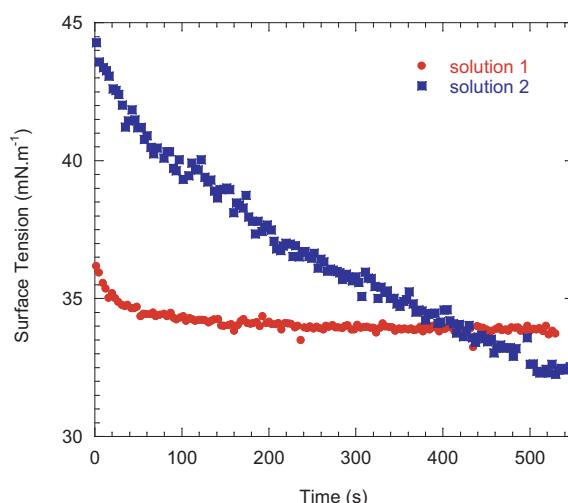


Figure II.3.14 – Mesure de tension de surface de deux solutions d'AzoC₈-TTAB. Solution 1 : AzoC₈ 0.28 mM et TTAB 5.7 mM. Solution 2 : AzoC₈ 1 mM et TTAB 2.4 mM. La lampe UV est allumée au bout de 60 s puis éteinte après 1 min d'éclairage et rallumée épisodiquement au cours de l'expérience.

Comme nous pouvons le voir, comme nous le souhaitions, la tension de surface est plus faible que pour une solution d'AzoC₈ pure. Cette concentration est d'autant plus faible que la concentration en tensioactif est élevée. En revanche, il n'y a plus aucun effet de l'UV sur la tension de surface de ces gouttes. Les expériences ont été répétées plusieurs fois et sont reproductibles. Ainsi, l'ajout de TTAB dans une solution d'AzoC₈ annule l'effet photosensible observé à l'interface. Nous pouvons proposer une interprétation possible. Les molécules de TTAB sont plus tensioactives et plus mobiles que celles d'AzoC₈. Elles s'adsorbent donc plus facilement à l'interface et prennent la place des molécules d'AzoC₈ qui se retrouvent alors de manière privilégiée dans le volume. Les effets interfaciaux sont donc alors uniquement dus au TTAB, et par conséquent, nous n'observons aucun effet consécutif au changement de la longueur d'onde de l'éclairage. Le faible volume de solution disponible (de 2 à 5 mL environ) ne nous a malheureusement pas permis de réaliser une mousse et de l'étudier. Il serait intéressant de réduire le rapport des concentrations de TTAB et d'AzoC₈ pour déterminer si pour certaines gammes l'effet dû aux UV est visible et suffisamment important pour réaliser des mousses photosensibles. La présence

d’une autre molécule peut donc, comme nous l’avons vu également dans le chapitre précédent, atténuer très fortement les effets interfaciaux liés à la molécule réactive.

Pour réaliser une mousse réagissant à la lumière il faudrait donc idéalement une solution pure de molécules tensioactives plus photosensibles que celles que nous avons testées jusque là. Une collaboration avec C. Monteux (ESPCI - Laboratoire PPMD) commence sur ce sujet et les résultats préliminaires obtenus sont très prometteurs.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés interfaciales de solutions aqueuses de molécules tensioactives photosensibles de la famille des AzoTAB. Nous savions que les molécules présentant ce type de fonction azobenzène sont sensibles à la longueur d’onde. Nous avons montré dans cette étude que cette sensibilité a un impact sur la tension de surface et que l’effet est réversible. Ceci a permis dans le cadre d’une collaboration avec l’ENS (A. Diguët et D. Baigl) de travailler sur une expérience de “pinces optiques” dans laquelle une goutte d’huile flottant sur un bain d’AzoTAB est dirigée précisément avec de la lumière. Le mouvement de la goutte est lié à l’effet Marangoni induit par la différence de tension de surface entre les deux configurations de la molécule *cis* (UV) et *trans* (lumière visible). Nous avons appelé cet effet “effet chromocapillaire” par analogie avec l’effet “thermocapillaire” de l’expérience de Young [99]. Les produits étudiés ici ne sont cependant pas suffisamment tensioactifs pour produire une mousse assez stable pour être étudiée, ni présents en assez grande quantité. L’addition d’un autre tensioactif annule rapidement les effets photosensibles et ne permet pas non plus de parvenir à la formation d’une mousse stable et homogène. Néanmoins, les propriétés interfaciales rencontrées sont en elles-mêmes potentiellement très intéressantes et il reste encore beaucoup de choses à comprendre sur ce système.

Troisième partie

Rhéologie et Acoustique de
mousses 3D modèles

La stratégie employée pour répondre à la problématique du couplage entre les différentes échelles de la mousse est multiple. La création de mousses nouvelles présentée dans la deuxième partie est un des aspects que nous avons développés. L'autre manière d'étudier ce problème consiste à optimiser les techniques de mesures sur des mousses classiques afin de mieux comprendre les mécanismes gouvernant leur évolution et leurs propriétés physiques.

Le premier chapitre de cette partie concerne l'utilisation d'un nouveau protocole pour l'étude de la rhéologie des mousses liquides. Nous verrons que cette nouvelle technique permet d'apporter des réponses sur la similitude de la transition solide/liquide induite par le mûrissement ou en appliquant une déformation.

Le second chapitre traite d'acoustique des mousses liquides, sujet vaste et loin d'être parfaitement compris. Il sera question de propagation du son dans la mousse, de mesure de vitesse du son et de l'atténuation du signal acoustique à travers le matériau. Nous montrerons ainsi que de manière assez surprenante des analogies fortes peuvent être faites entre l'acoustique de bulles uniques oscillantes et nos observations sur des mousses tridimensionnelles. Dans un second temps, nous changerons d'échelle d'observation et montrerons comment, à l'aide de la technique de diffusion multiple de la lumière, nous pouvons détecter des mouvements induits par une onde acoustique à l'échelle de la bulle. Cette étude, à la fois expérimentale et théorique, a permis de mettre en évidence le profil de déformation créé par le signal acoustique dans la mousse.

Chapitre 1

Rhéologie oscillatoire : nouveau protocole expérimental

De manière à apporter des éclairages nouveaux sur notre problématique principale, nous avons cherché à améliorer les techniques et méthodes de mesure couramment employées pour l'étude des propriétés des mousses liquides. Ainsi, nous avons testé un nouveau protocole en rhéométrie oscillatoire qui nous permet comme nous allons le voir d'améliorer notre approche de la rhéologie des mousses liquides.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, les balayages en fréquence et en amplitude sont des mesures fréquentes en rhéologie des mousses tridimensionnelles. De très nombreuses questions restent en suspens concernant le comportement de ce matériau notamment en dehors du régime linéaire, c'est-à-dire à haute amplitude, haute et basse fréquence [105, 106]. En particulier, il est expérimentalement difficile d'accéder à ces très basses fréquences : le temps de mesure requis (au minimum l'inverse de la fréquence pour être valide) est alors bien trop long, la mousse évoluant sur des temps beaucoup plus courts. L'un des enjeux de la rhéologie des mousses est donc de mieux comprendre l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' avec l'amplitude et la fréquence sur de très larges gammes.

Dans ce chapitre nous présenterons un nouveau protocole de rhéologie, initialement introduit par H. Wyss [107], que nous avons testé sur des mousses tridimensionnelles pour étudier la limite lorsque la fréquence tend vers zéro. Nous verrons notamment qu'il permet de décaler vers une gamme de fréquences usuelle le comportement à basses fréquences non mesurable.

1.1 Principe

La technique de balayage en fréquence classique (voir I.1.4.1) n'est pas forcément la plus pertinente pour étudier les propriétés internes de matériaux mous vitreux. En effet, si le taux des processus de relaxation dépend plutôt du taux de cisaillement plutôt que de la fréquence ou de l'amplitude de la déformation imposée, le balayage en fréquence n'est pas le plus adapté. En effet, au cours d'une telle expérience, le taux de cisaillement change d'un point à un autre. Ainsi, il paraît intéressant de tester un nouveau protocole expérimental, en effectuant des balayages en fréquence et en amplitude, mais en conservant le taux de cisaillement constant, comme l'a proposé H. Wyss [107]. Cette technique a déjà été testée sur différents matériaux viscoélastiques commerciaux, et permet de remonter aux mécanismes de relaxation à basse fréquence trop lents pour être visibles avec les méthodes de rhéologie habituelles. En pratique, le protocole consiste à faire varier simultanément et en sens opposé l'amplitude de la déformation γ et la fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$, de manière à ce que leur produit, le taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \gamma\omega$, reste constant [107, 108]. Nous testerons ici cette nouvelle méthode sur des mousses liquides et montrerons les différents compléments qu'elle a apportés à la thématique de la rhéologie des mousses. Nous comparerons ensuite nos résultats avec des mesures microscopiques obtenues par DWS.

1.2 Applications aux mousses

S. Marze a effectué durant sa thèse [52] des tests préliminaires de ce protocole sur des mousses de GCK (cocoylglycinate de potassium) et de SDS. La figure III.1.1 montre ce qui a alors pu être observé pour deux taux de cisaillement différents ($\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$).

Les résultats peuvent être tracés en fonction de l'amplitude ou de la fréquence angulaire, étant donné que les deux quantités varient simultanément. En les traçant en fonction de la fréquence angulaire, on peut remarquer une bosse du module G'' associée à une rupture de pente du module G' . Nous définissons Ω_i comme la fréquence angulaire à la décroissance de G' . Aux plus basses fréquences, les modules peuvent être ajustés par des lois de puissance $G' \approx \omega^\alpha$ et $G'' \approx \omega^\beta$. Ce que l'on voit ici est radicalement différent de la zone plate couramment observée pour les mêmes gammes de fréquence quand l'amplitude γ est maintenue constante (voir I.1.4.1). En revanche, le croisement des modules G' et G'' , qui traduit un passage de la mousse du régime "élastique" à "visqueux", correspond à ce qui est attendu pour des fréquences basses ($f \ll 0.1$ Hz). En augmentant le taux de cisaillement, on observe un décalage des valeurs vers de plus grandes fréquences, sans modification

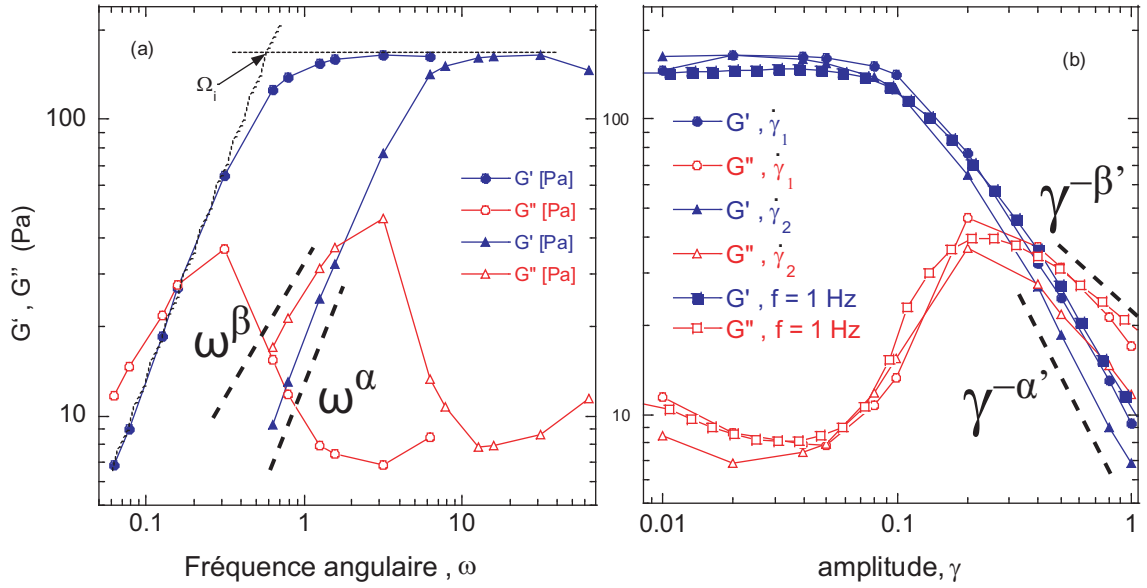


Figure III.1.1 – Modules élastique G' (symboles pleins) et visqueux G'' (symboles vides), mesurés à l'aide du protocole d'oscillations à taux de cisaillement constant, pour deux valeurs différentes de $\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma}_1 = 0.06 \text{ s}^{-1}$ (cercles) et $\dot{\gamma}_2 = 0.6 \text{ s}^{-1}$ (triangles) et pour des mousses de GCK et SDS. (a) Modules tracés en fonction de la fréquence angulaire ω , la méthode employée pour déterminer Ω_i est indiquée en pointillés. (b) Modules tracés en fonction de l'amplitude de la déformation γ , une courbe à fréquence fixée ($f = 1 \text{ Hz}$) a été ajoutée (carrés).

des lois de puissance à basse fréquence.

En traçant ces mêmes données en fonction de l'amplitude des oscillations γ , toutes les courbes se superposent, montrant ainsi qu'il n'y a pas (ou très peu) de dépendance avec le taux de cisaillement. De plus, elles se superposent sur la courbe observée lors d'une expérience de balayage en amplitude à fréquence constante ($f = 1 \text{ Hz}$ ici). Ainsi, maintenir un taux de cisaillement constant (la fréquence variant donc) ou garder la fréquence constante au cours d'une expérience de balayage en amplitude donne les mêmes résultats.

Afin de compléter ces premières expériences et de pouvoir comparer des données à d'autres résultats déjà publiés, nous avons étudié des mousses à raser Gillette. De la même manière, différents taux de cisaillement, maintenus constants au cours de chaque expérience, ont été testés. Qualitativement, les mêmes comportements ont été observés (figure III.1.2).

Dans la limite des faibles taux de cisaillement, nous avons constaté une variation de plus en plus faible des valeurs tracées en fonction de la fréquence : les résultats semblent donc tendre vers une courbe constante indépendante du taux de cisaillement imposé. Il est difficile de vérifier cela expérimentalement de manière

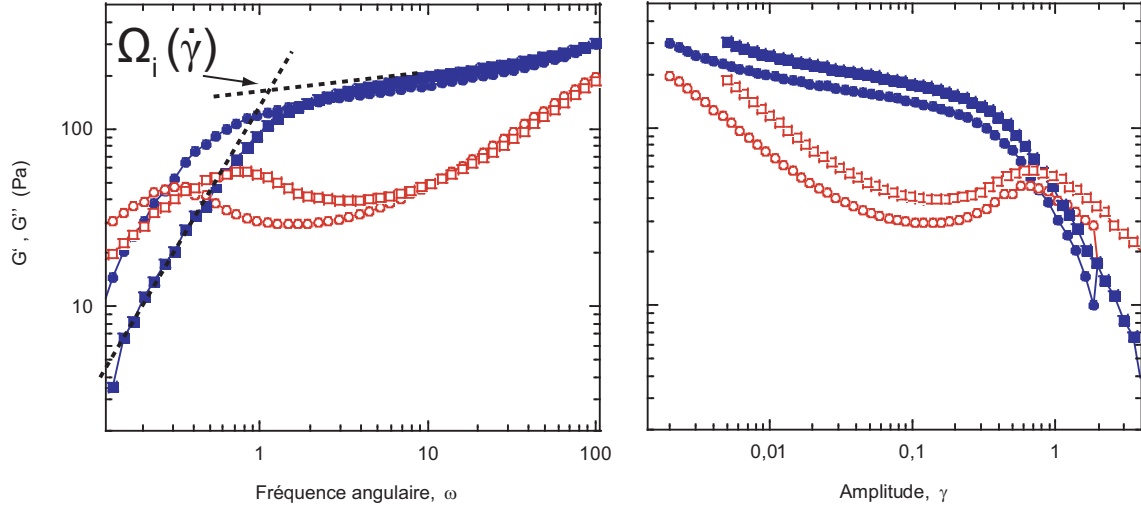


Figure III.1.2 – Modules élastique G' (symboles pleins) et visqueux G'' (symboles vides), mesurés à l'aide du protocole d'oscillations à taux de cisaillement constant, pour deux valeurs différentes de $\dot{\gamma}$, 0.2 s^{-1} (cercles) et 0.5 s^{-1} (carrés), pour des mousses à raser (Gillette). On observe un léger décalage vertical des deux séries de mesures expliqué par la différence d'âge des mousses au moment de la mesure. (a) Modules tracés en fonction de la fréquence angulaire ω . (b) Modules tracés en fonction de l'amplitude de la déformation γ .

précise : il se trouve en effet qu'à un bas taux de cisaillement, la fréquence pour laquelle la bosse du module G'' est observée est alors située à des très basses fréquences, difficiles à atteindre à cause d'un temps de mesure trop long. Les données obtenues sont alors extrêmement bruitées et souvent inexploitable.

En augmentant le taux de cisaillement, il s'avère donc que les courbes sont simplement déplacées vers les plus hautes fréquences, ce qui nous indique qu'il existe une fréquence caractéristique dépendant du taux de cisaillement imposé. Sur les figures III.1.2 nous pouvons définir un point caractéristique Ω_i correspondant, comme pour les tests préliminaires avec les mousses de GCK et SDS (figure III.1.1), à la fréquence au moment de la rupture de pente du G' . Il est intéressant de tracer l'évolution de cette fréquence caractéristique, dont le choix sera discuté plus tard, en fonction du taux de cisaillement (figure III.1.3).

L'évolution de Ω_i peut alors être ajustée avec l'équation :

$$\Omega_i = \Omega_i^0 + \frac{1}{\gamma_c} \dot{\gamma}^\xi \quad (\text{III.1.1})$$

La fréquence caractéristique à la limite d'un taux de cisaillement nul, Ω_i^0 , ne peut pas être déterminée avec précision étant donné le problème de temps d'expérience expliqué plus haut. Le meilleur exposant ξ se trouve être légèrement inférieur à 1 ($\xi = 0.9$). Le sens de la constante γ_c , correspondant à une déformation critique, sera

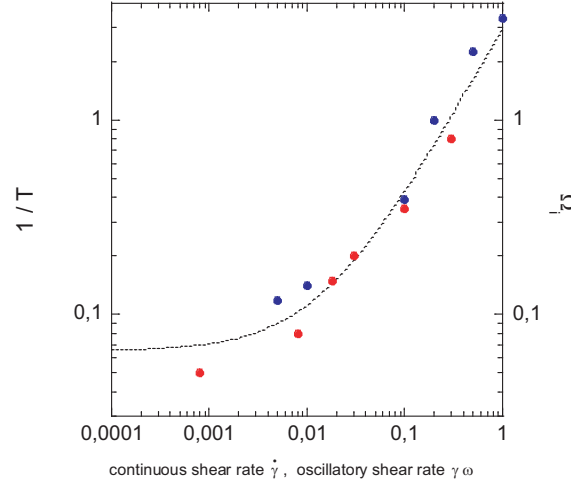


Figure III.1.3 – Axe des ordonnées à droite : Fréquence caractéristique, Ω_i , correspondant à la rupture de pente du G' (voir figure III.1.1) en fonction du taux de cisaillement oscillatoire $\gamma\omega$ (●). Axe des ordonnées à gauche : Taux de réarrangement $1/T$, mesuré par DWS par Gopal et Durian [109, 110], en fonction du taux de cisaillement continu $\dot{\gamma}$ (○). Les pointillés correspondent à l'équation III.1.1.

discuté dans le paragraphe suivant.

Il est également possible de regarder ces données différemment : toutes les courbes observées peuvent être regroupées sur une courbe maîtresse lorsque l'on normalise la fréquence angulaire expérimentale par la fréquence $\Omega_i(\dot{\gamma})$ (figure III.1.4)

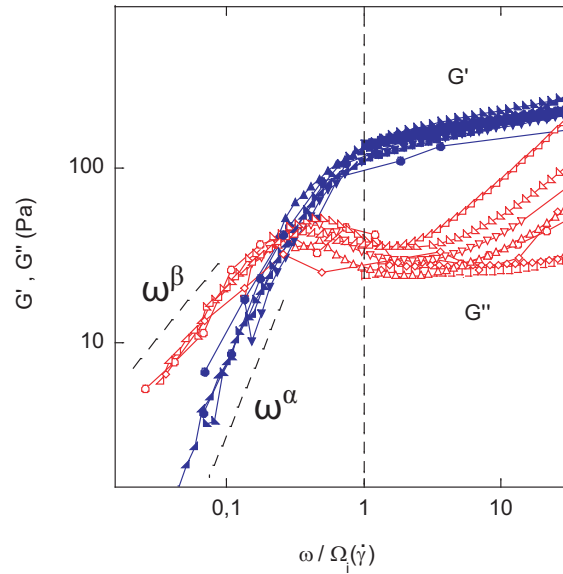


Figure III.1.4 – Modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de $\omega/\Omega_i(\dot{\gamma})$. Par construction, la rupture de pente du G' est alors situé à $\omega/\Omega_i(\dot{\gamma}) = 1$ (ligne verticale en pointillés). Les pentes α et β sont indépendantes de $\dot{\gamma}$.

Il est fort intéressant de constater que les exposants des lois de puissance à bas ω des modules G' et G'' , α et β , semblent indépendants de $\dot{\gamma}$. Plus encore, ils sont proches des exposants observés lors des balayages en amplitude à grande déformation, α' et β' . On peut remarquer par ailleurs que la superposition des courbes n'est pas valable sur toute la gamme de fréquence étudiée et n'est pas constatée pour des grands ω . Ainsi, la normalisation par la fréquence caractéristique dépendant du taux de cisaillement $\Omega_i(\dot{\gamma})$ n'est pas pertinente pour la partie non linéaire observée à haute fréquence [106].

1.3 Discussion : paramètre de contrôle d'une transition "solide-liquide"

Les mesures effectuées à taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ constant montrent clairement l'intérêt de ce nouveau protocole offrant plus d'informations sur les systèmes étudiés que les balayages en fréquence classiques obtenus en maintenant l'amplitude de la déformation γ fixe. L'intérêt de ce nouveau protocole réside donc dans la possibilité d'accéder au comportement de la mousse à très basse fréquence, en s'affranchissant ainsi des contraintes expérimentales très difficile à surmonter habituellement. Le croisement des modules G' et G'' qui a lieu à de trop basses fréquences (quand $\dot{\gamma}$ tend vers zéro), est décalé dans une gamme de fréquences beaucoup plus accessible, simplement en appliquant un taux de cisaillement. Mais ceci n'est vrai que parce que les courbes peuvent se superposer (figure III.1.4).

Pour approfondir l'analyse, tout ce que l'on a pu observer confirme l'existence d'un processus de relaxation intrinsèque à la mousse, ayant une fréquence caractéristique dépendant uniquement du taux de déformation $\dot{\gamma}$ appliqué. Ainsi, en fixant $\dot{\gamma}$ tout au long d'une expérience, on fixe également la fréquence de relaxation interne et il devient alors possible d'observer des variations intéressantes des modules élastiques et visqueux (une bosse dans la courbe de G'' , une rupture de pente de G' et une transition "solide-liquide") au moment où la fréquence angulaire expérimentale ω devient égale à la fréquence de relaxation interne Ω_i . Il n'est par conséquent pas surprenant que les courbes classiques de balayage en fréquence (avec γ fixé) soient si monotones, chaque point de mesure correspondant alors à un $\dot{\gamma}$ différent. Impossible donc dans cette configuration de faire apparaître une fréquence caractéristique unique du système étudié.

L'équation III.1.1, utilisée pour ajuster nos points expérimentaux (figure III.1.3), décrit l'évolution de la fréquence caractéristique Ω_i du processus de relaxation avec $\dot{\gamma}$. A partir de cette équation, on peut identifier deux régimes différents. La limite

de Ω_i lorsque $\dot{\gamma}$ tend vers zéro est égale à Ω_i^0 , fréquence interne du système lorsque aucun cisaillement n'est appliqué. On a donc à faible $\dot{\gamma}$ un premier régime où Ω_i est indépendant du taux de cisaillement imposé, ce qui correspond à une dynamique d'évolution naturelle sans contrainte extérieure, c'est-à-dire, pour une mousse, à une dynamique contrôlée par le mûrissement (voir I.1.3.1). En revanche, pour des taux de cisaillement plus importants, Ω_i devient alors bien supérieur à Ω_i^0 et quasiment linéaire avec $\dot{\gamma}$, l'exposant ξ étant proche de 1. Le deuxième régime correspond donc à une dynamique contrôlée totalement par la déformation.

De plus, comme les exposants α et β sont indépendants de $\dot{\gamma}$, que les courbes sont superposables, les processus microscopiques causés par le mûrissement ou par $\dot{\gamma}$ sont identiques. Un T1 induit par le mûrissement est donc équivalent à un T1 induit par le cisaillement.

Toujours dans l'optique de relier le microscopique au macroscopique, il est très tentant de comparer tout ceci à des études effectuées en diffusion multiple de lumière (DWS) par Gopal et Durian [109, 110]. Ces mesures ont été effectuées en dispositif de Couette et en imposant un taux de cisaillement en rotation continue. La technique de DWS est décrite au chapitre I.2.3.4. En résumé, l'expérience consistait à mesurer un taux de réarrangements de bulles dans une mousse à raser (Gillette) en fonction du taux de cisaillement imposé, ou simplement induit par le mûrissement de la mousse. Les données correspondant à ces expériences ont été ajoutées en figure III.1.3. Nous observons une bonne concordance entre les mesures microscopiques obtenues par DWS et celles macroscopiques obtenues par une oscillation à taux de cisaillement constant. Ce n'est pas une fréquence caractéristique de réarrangement qui a été mesurée par Gopal et Durian mais plutôt un taux de réarrangement $1/T$, correspondant à l'inverse d'un temps caractéristique obtenu par DWS. Nos données sont tracées en fonction du taux de cisaillement $\gamma\omega$ (oscillations) et celles obtenues par DWS en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (rotation continue). Comme nous pouvons le constater cela revient à la même chose, ce qui tend à confirmer l'équivalence des mesures de rhéologie en mode continu et en mode oscillatoire (loi de Cox-Merz) [28]. Cela montre par ailleurs que les phénomènes macroscopiques (modules viscoélastiques) peuvent être reliés aux processus microscopiques ($1/T$).

Comment expliquer à présent la forme de la courbe obtenue en traçant nos mesures en fonction de l'amplitude de la déformation γ , ainsi que son indépendance vis-à-vis du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$? La bosse est observée dans le cas d'expériences à taux de cisaillement constant ou de balayages en amplitude classiques. Lors d'une expérience de balayage en amplitude (en fixant la fréquence d'oscillation), $\dot{\gamma}$ varie, et

par conséquent la fréquence interne Ω_i également. La bosse se produit alors lorsque la fréquence interne variable $\Omega_i(\dot{\gamma})$ devient identique à la fréquence de sollicitation ω constante. Lors d'une expérience d'oscillations à taux de cisaillement constant, la fréquence interne Ω_i demeure constante mais la fréquence de sollicitation ω varie. La bosse que l'on observe est donc la signature du même phénomène que celui expliqué précédemment, et a lieu lorsque la fréquence appliquée au système est identique à la fréquence caractéristique interne contrôlée par $\dot{\gamma}$. En considérant uniquement le second régime, là où la fréquence interne Ω_i est quasi-linéaire avec $\dot{\gamma}$, l'équation III.1.1 s'écrit donc : $\Omega_i \approx \dot{\gamma}/\gamma_c$. La fréquence angulaire imposée à notre système s'écrit quant à elle $\omega = \dot{\gamma}/\gamma$. En égalisant ces deux fréquences, nous obtenons $\gamma = \gamma_c$. Ainsi, la rupture de pente, définissant Ω_i , doit toujours avoir lieu pour la même amplitude de déformation γ_c indépendante du taux de cisaillement imposé. Cette dernière remarque explique l'indépendance de ces courbes expérimentales avec $\dot{\gamma}$. Le choix du placement de Ω_i , à la rupture de pente sur les courbes en fonction de la fréquence, n'a pas été anodin. En effet, la déformation seuil γ_y d'un matériau est définie de la même manière sur les courbes tracées en fonction de l'amplitude. Par construction, on peut donc écrire $\gamma_c = \gamma_y$. Quantitativement, à partir de la pente de $\Omega_i(\dot{\gamma})$ à grand $\dot{\gamma}$ (figure III.1.3), nous pouvons extraire la valeur de 0.25 pour γ_y , ce qui est en accord avec ce qui peut être obtenu en faisant des expériences classiques d'oscillation. Notons tout de même qu'en réalité, ξ n'est jamais exactement égal à 1, et que donc l'égalité entre γ_c et γ_y demeure une approximation.

La transition solide-liquide a donc lieu lorsque l'amplitude devient égale à ce γ_y (indépendant du taux de cisaillement), mais également lorsque la fréquence d'oscillation devient semblable à Ω_i (dépendant du taux de cisaillement). En d'autres termes, pour voir la mousse s'écouler, il faut soit lui appliquer une déformation suffisamment importante (supérieure à γ_y) soit attendre suffisamment longtemps au cours d'une expérience pour que la mousse se débloque seule, ce temps d'attente variant avec le taux de cisaillement appliqué. Tout ceci peut comme nous allons le voir, s'écrire beaucoup plus simplement. Le taux de cisaillement oscillatoire s'écrit : $\dot{\gamma} = \gamma\omega$. Dans le régime contrôlé par le taux de cisaillement, l'équation III.1.1 s'écrit : $\Omega_i \approx \dot{\gamma}/\gamma_c$ c'est-à-dire $\dot{\gamma} = \gamma_y\Omega_i$. En égalisant les deux expressions de $\dot{\gamma}$, nous obtenons :

$$\frac{\gamma_y}{\gamma} \approx \frac{\omega}{\Omega_i} = De \quad (\text{III.1.2})$$

Ce rapport peut en effet être reconnu comme un nombre de Deborah De [111]. Ce nombre, utilisé en rhéologie pour traduire la fluidité des matériaux ou le fait que tout matériau peut s'écouler si on l'observe sur une durée suffisamment longue, ou si on lui applique une déformation suffisamment grande, est défini plus généralement par :

$$De = \frac{\text{temps de relaxation}}{\text{temps d'observation}} \quad (\text{III.1.3})$$

Dans notre cas, il s'agit du rapport entre un temps de relaxation intrinsèque ($t_i \approx 1/\Omega_i$) et un temps expérimental ($t_{exp} \approx 1/\omega$). A la rupture de pente du G' , $De = 1$ ($\omega = \Omega_i$ et $\gamma = \gamma_y$). $De < 1$ correspond à des échelles de temps très longues ou à de grandes déformations, la mousse est alors fluide ($G' < G''$) et les bulles débloquent. $De > 1$ correspond au contraire à des temps courts ou à de petites déformations, la mousse répondant alors de manière élastique ($G' > G''$). Ce nombre permet donc de caractériser l'état de la mousse et ainsi de décrire la transition solide-liquide, induite soit par le mûrissement soit en appliquant une déformation (figure III.1.5).

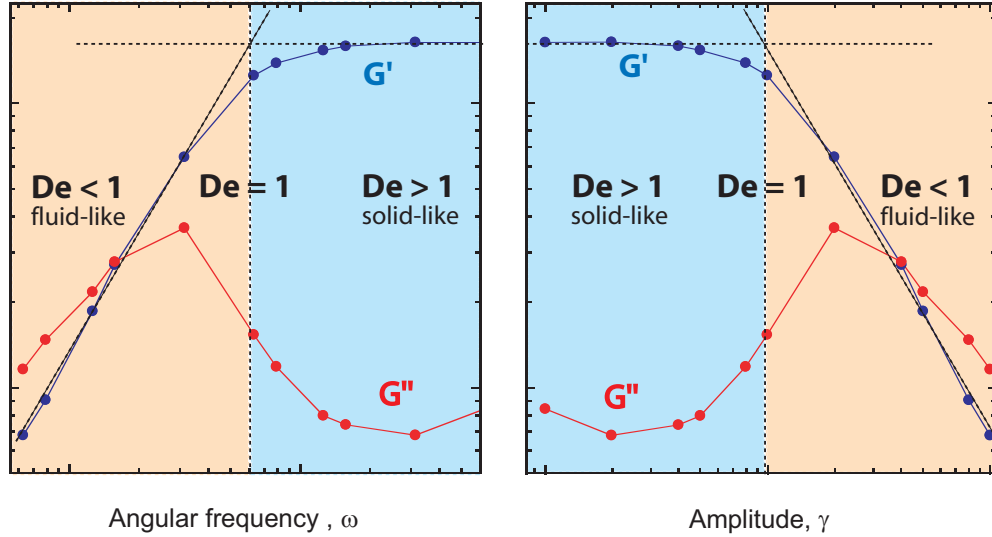


Figure III.1.5 – Modules élastique G' (•) et visqueux G'' (•), mesurés à l'aide du protocole d'oscillations à taux de cisaillement constant pour des mousses de GCK et SDS en fonction de la fréquence et de l'amplitude de la déformation. Deux zones peuvent être définies : $De < 1$ et $De > 1$ correspondant respectivement à une mousse “fluide” et “solide”. La ligne verticale en pointillés définit la transition solide-liquide ($De = 1$).

Le fait que les exposants mesurés sur les courbes de G' et de G'' à basse fréquence (δ' et β') soient indépendants du taux de cisaillement d'une part et identiques à ceux observés à grande amplitude d'autre part, nous laisse à penser que le même mécanisme microscopique est impliqué dans le déblocage de la mousse dans les deux situations : celle contrôlée par le mûrissement et celle contrôlée par le taux de cisaillement appliqué. Dans le cas des mousses, le déblocage se traduit toujours à l'échelle des bulles par un changement de voisin, processus appelé T1 (voir I.1.3.1). Ce changement topologique peut être induit par le mûrissement ou en appliquant une déformation, et est identique dans les deux cas.

1.4 Comparaison avec d'autres systèmes

Ce protocole d'oscillations à taux de cisaillement constant a déjà été utilisé pour d'autres systèmes (suspensions colloïdales, hydrogels, monocouches) [107, 112, 108] et les mêmes caractéristiques ont été trouvées. Pour chacun d'entre eux, on peut trouver un temps de relaxation interne dépendant du taux de cisaillement correspondant à une transition solide-liquide. Au laboratoire, nous avons pu tester deux autres systèmes très différents afin de confirmer l'intérêt de ce protocole : une solution de laponite, ainsi qu'une monocouche de PNIPAM (voir II.2). La figure III.1.6 présente ce que l'on peut obtenir pour une solution de laponite concentrée pour deux taux de cisaillement différents. La superposition de toutes les courbes se fait de la même manière que pour notre mousse à raser (figure III.1.7).

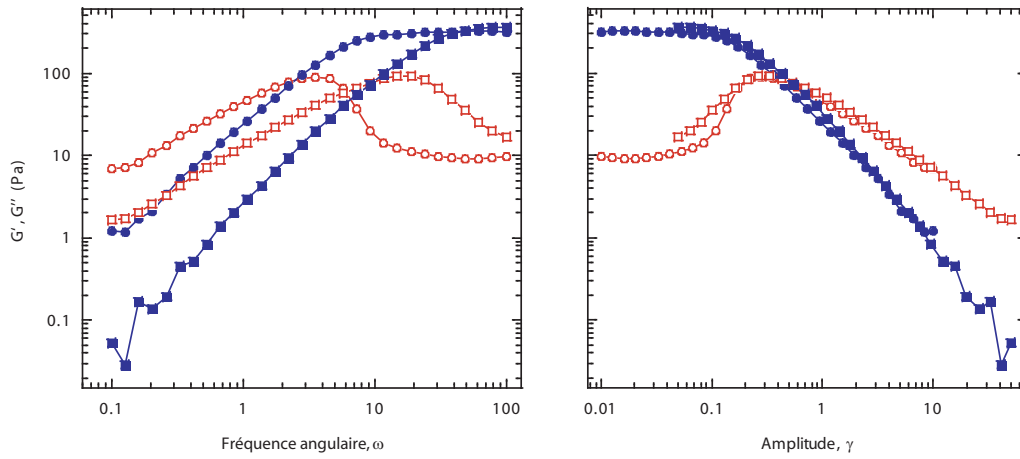


Figure III.1.6 – Modules élastique G' (symboles pleins) et visqueux G'' (symboles vides), mesurés à l'aide du protocole d'oscillations à taux de cisaillement constant, pour deux valeurs différentes de $\dot{\gamma}$, 1 s^{-1} (cercles) et 5 s^{-1} (carrés), pour une solution de laponite concentrée. (a) Modules tracés en fonction de la fréquence angulaire ω . (b) Modules tracés en fonction de l'amplitude de la déformation γ .

Le même genre de comportement est trouvé pour une monocouche de PNIPAM (rhéologie interfaciale de cisaillement). Nous avons tracé par ailleurs la fréquence interne Ω_i en fonction de $\dot{\gamma}$ pour chacun des systèmes étudiés (figure III.1.8).

Tout ceci montre la réelle robustesse de ce protocole, et met en évidence un comportement universel et commun à tous les matériaux présentant un mécanisme de relaxation interne (mousses, gels, suspensions colloïdales, *etc.*). Il est possible de superposer les courbes obtenues pour un même système sur une courbe maîtresse. Dans les différents cas, nous avons toujours deux régimes : un contrôlé par le mûrissement et un autre par le cisaillement. L'exposant ξ trouvé est toujours inférieur à 1 et compris entre 0.6 et 0.9. Ceci montre que nous avons en réalité

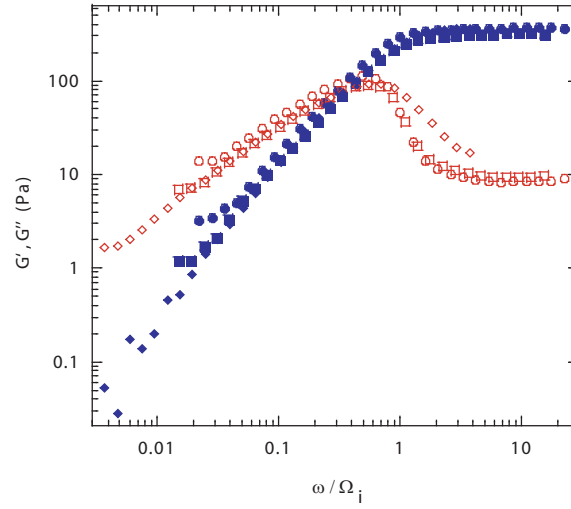


Figure III.1.7 – Modules élastique G' (symboles pleins) et visqueux G'' (symboles vides) en fonction de $\omega/\Omega_i(\dot{\gamma})$ (solution de laponite concentrée)

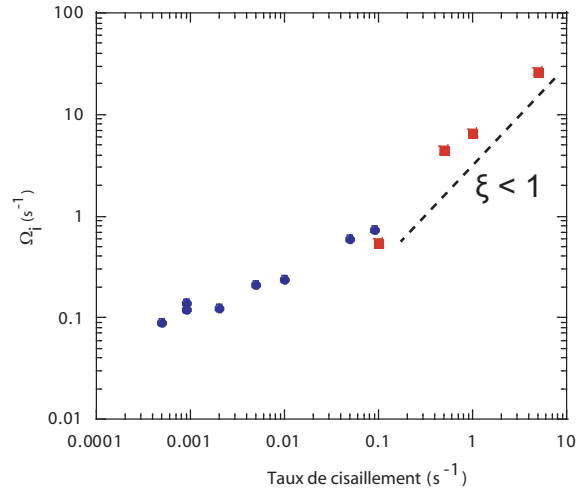


Figure III.1.8 – Fréquence caractéristique, Ω_i , correspondant à la rupture de pente du G' (voir figure III.1.1) en fonction du taux de cisaillement oscillatoire $\gamma\omega$ pour deux systèmes différents : une solution de laponite concentrée (●) et une monocouche de PNIPAM (■).

une légère dépendance du seuil d'écoulement γ_y avec $\dot{\gamma}$. Il peut être surprenant de constater la similitude, voire même la superposition de points obtenus pour des systèmes en apparence si différents. Notons tout de même que la représentation graphique logarithmique choisie peut parfois fausser la perception car elle "écrase" les valeurs. De plus, la déformation seuil γ_y est connue pour ne pas être très sensible au système étudié. Dans le régime contrôlé uniquement par le cisaillement, nous pouvons donc nous attendre à ce que le comportement soit relativement universel pour ce type de matériau, et que par conséquent la dépendance de la fréquence caractéristique Ω_i avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ soit similaire entre les différents systèmes. Il serait cependant assez osé, voire même inexact, de conclure quoi que ce soit pour le comportement à très bas taux de cisaillement. Bien que l'on puisse être certain qu'il existe dans chacun des cas une fréquence caractéristique Ω_i^0 de relaxation dans la limite d'un taux de cisaillement nul, nous ne pouvons en aucun cas déterminer sa valeur de manière précise. Il n'y a par ailleurs aucune raison pour que les Ω_i^0 des systèmes présentant un mécanisme de relaxation interne soient similaires.

1.5 Conclusions

Nous avons pu montrer que l'utilisation du protocole de rhéologie oscillatoire à taux de cisaillement constant apporte de nombreux compléments à la rhéologie oscillatoire classique (balayages en fréquence et en amplitude). Il s'avère ainsi un excellent moyen d'accéder aux comportements à basses fréquences, difficiles à observer habituellement. En effet, l'application d'un taux de cisaillement décale les graphes de G' et G'' vers des gammes de fréquences facilement accessibles et donc pratiques expérimentalement. Le simple décalage sans autre modification, notamment des pentes des G' et G'' à basse fréquence, confirme que les mécanismes internes de relaxation par mûrissement et par application d'un cisaillement sont identiques. Ainsi, les T1 induits par mûrissement et par cisaillement sont équivalents. En élargissant ceci à d'autres systèmes mous, organisés et vieillissants, ce protocole permettrait donc éventuellement de pouvoir tester si les mécanismes microscopiques mis en jeu dans la relaxation lente lors du vieillissement sont équivalents à ceux induits par le cisaillement. Toute cette étude a par ailleurs permis de faire un lien entre des mesures microscopiques (DWS) et macroscopiques (rhéométrie), ce qui nous a conduit à confirmer l'origine physique de la bosse du module G'' apparaissant lorsque la fréquence expérimentale devient égale à la fréquence interne Ω_i dépendant du taux de cisaillement. Nous avons également introduit un nombre de Deborah pour les mousses, qui permet de déterminer de manière simple si la fréquence expérimentale et l'amplitude de la déformation sont supérieures ou inférieures à

la fréquence caractéristique et à la déformation seuil respectivement. $De < 1$ correspond donc à $G'' > G'$ (comportement liquide), et $De > 1$ à $G'' < G'$ (comportement élastique). Par conséquent, ce nombre de Deborah peut définir simplement la transition solide-liquide d'une mousse ainsi que celle de tout type de matériau viscoélastique.

Chapitre 2

Acoustique

Contrairement aux propriétés électriques et optiques des mousses qui sont aujourd'hui bien connues, les propriétés acoustiques de ce matériau demeurent encore mal comprises. Pourtant il serait utile, tant d'un point de vue pratique que fondamental, de mieux appréhender ce sujet. L'acoustique des mousses entre par ailleurs dans le domaine plus large de la propagation d'ondes en milieu aléatoire, et mérite donc un intérêt particulier. Quelques études ces dernières années ont porté sur ce sujet. Mujica et Fauve [113] ont ainsi étudié l'atténuation et la vitesse du son dans une mousse à raser. L'une des manières d'appréhender le problème est effectivement de mesurer ces deux quantités après la traversée d'une certaine épaisseur de mousse. Ces mesures, macroscopiques, feront l'objet d'une première partie où nous étudierons des mousses sur des temps longs pour des fractions liquides constantes. Pour tenter de comprendre plus finement le comportement des mousses à l'échelle de la bulle lorsque une perturbation acoustique est appliquée, nous avons utilisé d'autres techniques. Pour sonder un matériau à cette échelle, nous avons ainsi employé la technique de diffusion multiple de la lumière DWS (décrite dans la partie techniques expérimentales). A partir de l'étude des fluctuations de l'intensité diffusée, le mouvement interne à la mousse provoqué par une onde acoustique a pu être observé.

Deux études seront donc présentées ici : des mesures des propriétés acoustiques macroscopiques de la mousse et une étude à l'échelle microscopique du comportement de ce matériau soumis à une onde sonore. Ces différentes études ont été réalisées en collaboration avec d'autres membres de l'IPR : B. Dollet et I. Ben Salem (thèse) pour les mesures macroscopiques, M. Erpelding (thèse), J. Crassous, B. Dollet pour les mesures microscopiques (DWS).

2.1 Propagation d’ondes acoustiques dans la mousse

La propagation d’une onde acoustique dans une mousse est un sujet complexe lié au fait que ce matériau est diphasique (liquide et air) et qu’il présente une structure interne particulière. Le modèle de Wood est souvent utilisé pour prédire la vitesse du son dans un matériau diphasique [114, 115]. Ce modèle “champ moyen” considère la mousse comme un milieu effectif, ignorant totalement l’organisation, la répartition des deux phases dans l’espace (taille des bulles notamment). On écrit alors :

$$c_{eff}^2 = \frac{1}{\langle \rho \rangle \langle \chi \rangle} \quad (\text{III.2.1})$$

où c_{eff} est la vitesse du son dans le milieu en question, et souvent inférieure à celles de chacune des deux phases. $\langle \rho \rangle = \varepsilon \rho_g + (1 - \varepsilon) \rho_l$ est la densité moyenne, ε la fraction liquide, ρ_g et ρ_l la densité du gaz et du liquide respectivement. $\langle \chi \rangle$ est la compressibilité moyenne, avec χ_g et χ_l la densité du gaz et du liquide respectivement. L’évolution de la vitesse du son dans la mousse en fonction de la fraction liquide est donnée en figure III.2.1. Pour une mousse à raser par exemple, ce modèle prédit une vitesse du son proche de $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

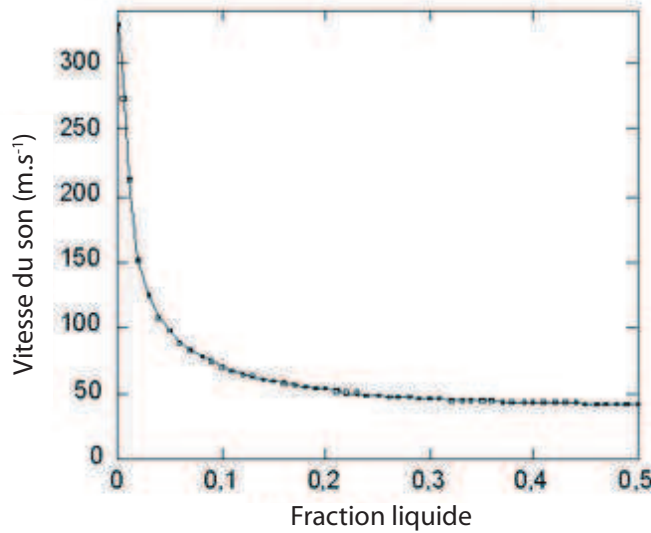


Figure III.2.1 – Vitesse de propagation du son dans une mousse en fonction de la fraction liquide selon le modèle de Wood.

D’autre part, la présence de liquide peut induire une très forte atténuation. Or, ces deux grandeurs, vitesse du son et atténuation, dépendent fortement de la fraction liquide mais également de la taille des bulles, ce que le modèle de Wood ne prédit pas. Ainsi, depuis quelques années, plusieurs constats ont été faits : la vitesse du son est

proche de $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des petites bulles d’une centaine de microns de diamètre (par exemple la mousse à raser), et semblable à celle du gaz lorsque la taille des bulles est de l’ordre de quelques millimètres et la mousse plutôt sèche. De la même manière, le son est beaucoup plus atténué pour une mousse avec des petites bulles. Mujica et Fauve [113] ont étudié l’évolution de ces deux grandeurs dans le cas de la mousse à raser, mais sur des temps relativement courts (entre 1 et 8 heures) par rapport au temps d’évolution de la mousse à raser (persistant pendant plus d’une journée). La mousse à raser n’est par ailleurs pas la référence idéale car la physico-chimie de la solution servant de base est complexe, la mousse draine et a tendance à s’assécher par évaporation. De plus, si nous voulons déterminer l’influence de la fraction liquide et de la taille des bulles sur la vitesse du son et son atténuation, il est nécessaire de découpler ces deux paramètres. Nous utiliserons donc une mousse dont nous avons étudié les propriétés précédemment : une mousse de laponite, ayant la propriété de mûrir sans drainer sur des temps longs. Notre étude porte donc sur les mesures de vitesse du son et d’atténuation pour des mousses de différentes fractions liquides constantes au cours du temps, ainsi que pour des mousses à raser à titre de comparaison, nous permettant ainsi de compléter et d’enrichir les connaissances sur ce sujet.

2.1.1 Dispositif expérimental et techniques d’analyse

Le son est produit à l’aide de transducteurs de fréquence caractéristique $f = 40 \text{ kHz}$ (ultrasons) placés dans la mousse. Le signal d’entrée est produit par un générateur envoyant un pulse de fréquence $f = 40 \text{ kHz}$ et d’amplitude $A = 10 \text{ V}$ au transducteur émetteur. Le transducteur récepteur récupère le signal après propagation dans la mousse. Un boîtier PXI permet l’acquisition du signal de sortie. Un logiciel conçu à l’aide de LabView permet de visualiser et d’enregistrer l’évolution du signal de sortie au cours du temps. Un oscilloscope branché en parallèle permet de faire plus aisément certains réglages et de contrôler la qualité du signal. La figure III.2.2 présente un schéma simplifié du montage ainsi que des allures typiques de signaux (entrée et sortie).

Nous souhaitons, à partir du signal de sortie, obtenir une information sur l’atténuation de l’onde acoustique après le passage à travers une certaine épaisseur de mousse L ainsi que la vitesse du son c à l’intérieur de ce matériau. Plus le signal est faible plus l’atténuation est élevée. Partant de ce constat, la mesure d’une quantité proportionnelle à l’atténuation s’effectue après l’extraction de l’enveloppe du signal (en mesurant l’écart-type) et la mesure de son aire (figure III.2.3) : plus l’aire est élevée, plus l’atténuation est faible. Le temps mis par le son pour traverser l’épaisseur de mousse est mesuré sur l’enveloppe également (figure III.2.3).

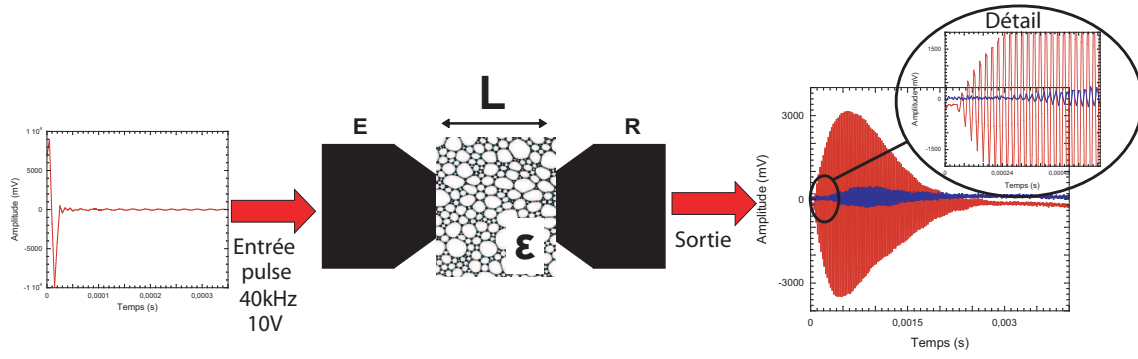


Figure III.2.2 – Schéma simplifié du montage utilisé pour l'étude de la propagation d'ondes acoustiques dans la mousse. Les transducteurs (émetteur E et récepteur R) sont placés face à face à une distance L l'un de l'autre et séparés par de la mousse de fraction liquide ε . Le signal d'entrée est un pulse de fréquence $f = 40 \text{ kHz}$ et d'amplitude 10 V (à gauche). Le signal de sortie est très étiré (à droite). Sur le graphique de droite, le signal en rouge, le plus grand, correspond à une faible atténuation et le signal en bleu à une forte atténuation. Le début du signal est présenté sur le détail. On peut constater que le temps de vol t_v est plus long pour la courbe bleue même si il est difficile à déterminer précisément sur le signal brut.

L'acquisition démarre lorsque le pulse est envoyé en entrée, le délai entre l'obtention du signal de sortie et le pulse initial s'appelle temps de vol t_v et nous permet de calculer la vitesse du son : $c = L/t_v$.

2.1.2 Expériences

Partant du montage acoustique et disposant des techniques d'analyse simples décrites plus haut, nous avons réalisé des séries d'expériences de manière à décrire et comprendre l'évolution de l'atténuation et de la vitesse du son en fonction du temps, c'est-à-dire de la taille des bulles. En effet, utilisant une mousse de SDS dopée à la laponite ($C_L = 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) nous avons pu considérer la fraction liquide constante durant chacune de nos expériences (voir II.1), l'absence de drainage étant vérifiée par des mesures de conductimétrie. Nous avons également utilisé de la mousse à raser à des fins de comparaison avec des données déjà existantes.

2.1.2.1 Mesures préliminaires

Pour nous affranchir du couplage drainage-mûrissement compliquant la compréhension des phénomènes physiques en jeu dans la propagation du son, nous avons utilisé une mousse de SDS dopée à la laponite (voir II.1) étudiée précédemment. Dans nos premières expériences, la mousse, produite par le mélangeur turbulent (voir I.2.3.1.2), a été injectée dans une cellule en plexiglas de 40 cm de haut, 13 cm de large

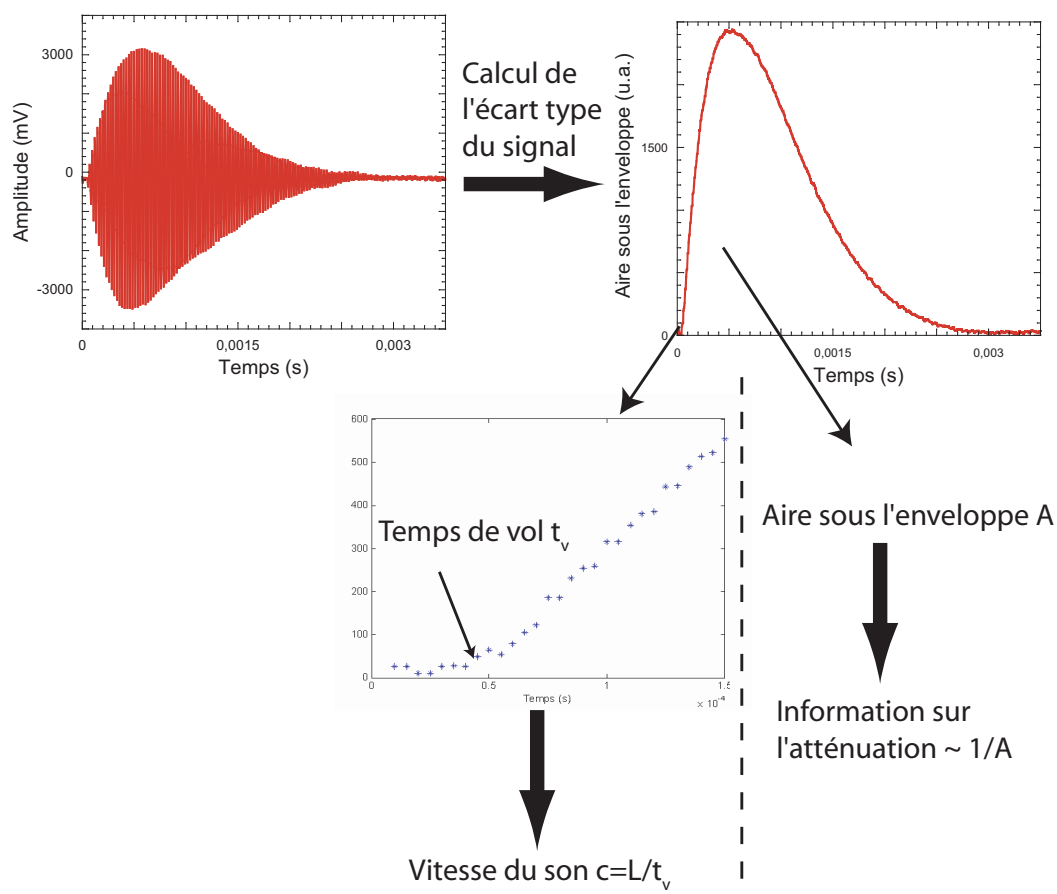


Figure III.2.3 – Méthode de traitement des données. Le signal brut (à gauche) est traité en calculant son écart-type, nous donnant l'enveloppe du signal (à droite). A partir de cette enveloppe, le temps de vol peut être mesuré avec plus de précision (en bas, à gauche). La mesure de l'aire sous enveloppe est très simple à réaliser et nous donne une information rapide sur l'atténuation du signal.

et 2 cm de profondeur (dimensions internes). Cette cellule a été percée à différents endroits afin de placer les transducteurs. Ceux-ci sont collés sur des plaquettes de plexiglas nous permettant de les fixer à l'aide de vis et d'écrous à la boîte. L'ajout d'un ou de plusieurs joints plats nous assure une bonne étanchéité et règle par ailleurs la distance entre émetteur et récepteur. Un appareil photo fixé face à la boîte en face de la zone de mesure du son nous donne à intervalle régulier des photographies de la mousse sur lesquelles nous pouvons estimer la taille des bulles. La cellule en plexiglas est par ailleurs équipée d'un système d'électrodes décrit en I.2.3.2 permettant de réaliser des mesures de conductimétrie et ainsi d'accéder à tout instant à la fraction liquide dans la mousse, et de contrôler que celle-ci est à peu près constante pendant la durée de l'étude.

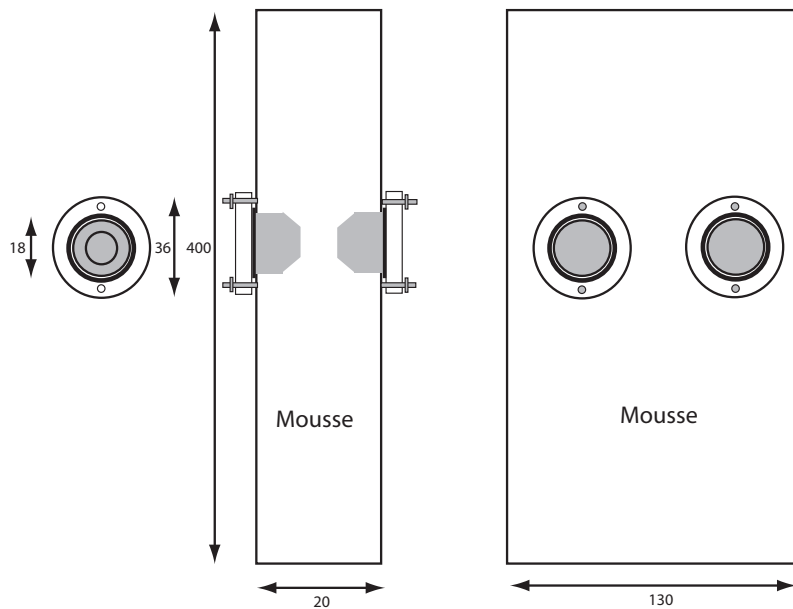


Figure III.2.4 – Schéma bidimensionnel du dispositif expérimental. Dimension de la boîte : 400x130x20 mm (l'échelle n'est pas respectée). Les transducteurs sont collés à un disque en plexiglas (diamètre 36 mm). L'ensemble est fixé sur la boîte à l'aide de petites vis et d'écrous. Un ou plusieurs joints plats en caoutchouc noir assurent l'étanchéité. Le choix du nombre de joints fixe la distance émetteur-récepteur L .

Avec ce dispositif, nous avons travaillé à deux épaisseurs de mousse, 8 et 14 mm, et utilisé deux types de gaz différents, N_2 et C_2F_6 , nous permettant ainsi de modifier la vitesse de mûrissement de la mousse. La figure III.2.5 présente les résultats obtenus pour les deux gaz et les deux épaisseurs de mousse. Nous avons représenté l'évolution de l'aire sous l'enveloppe en fonction du temps, c'est-à-dire de l'âge de la mousse. Cela permet de se rendre compte plus précisément du temps de la mesure. Cependant, l'âge de la mousse n'est pas une donnée des plus pertinentes. C'est pourquoi nous avons pris à intervalle régulier des photographies de la mousse à la paroi de plexiglas et à la hauteur des transducteurs. La figure III.2.6 montre les

mêmes données mais en fonction de la taille des bulles, extraite des photographies.

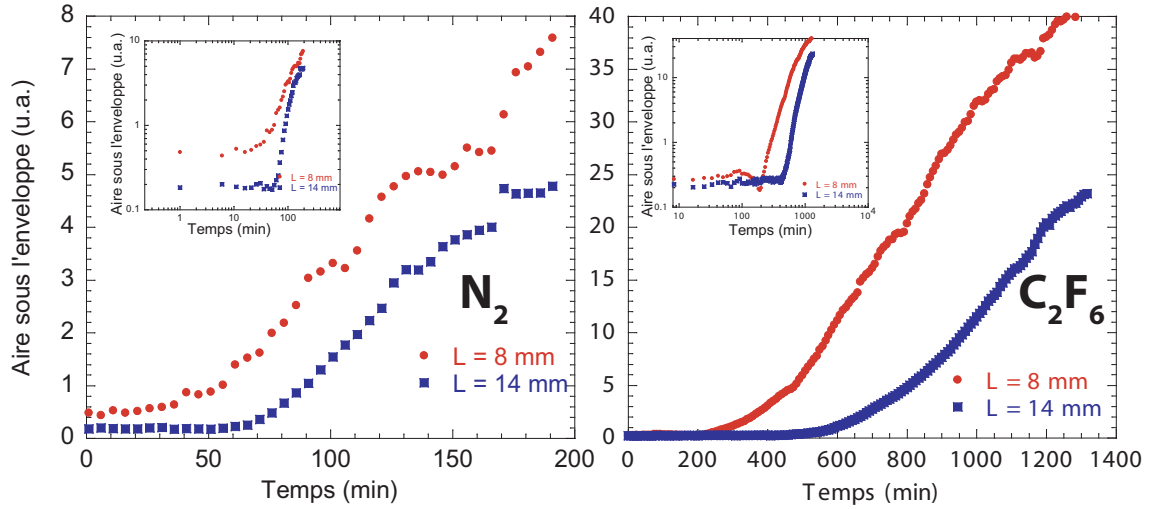


Figure III.2.5 – Aire sous l'enveloppe du signal en fonction du temps pour une mousse de SDS dopée à la laponite pour deux gaz différents : N_2 (à gauche) et C_2F_6 (à droite). La fraction liquide est constante durant le temps de l'expérience. En médaillon : mêmes données en échelle log-log.

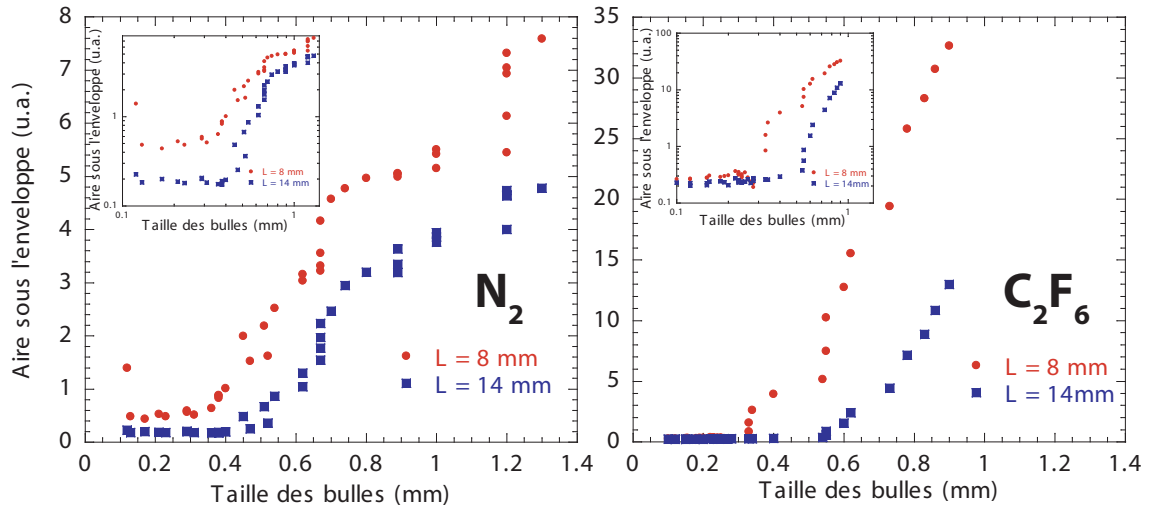


Figure III.2.6 – Aire sous l'enveloppe du signal en fonction de la taille des bulles pour une mousse de SDS dopée à la laponite pour deux gaz différents : N_2 (à gauche) et C_2F_6 (à droite). La fraction liquide est constante durant le temps de l'expérience. En médaillon : mêmes données en échelle log-log. Mêmes points expérimentaux que dans la figure III.2.5

Nous pouvons remarquer plusieurs phénomènes à partir de ces courbes. Le plus frappant est leur allure. En effet, l'évolution de l'aire sous l'enveloppe présente deux régimes : un plateau avec des valeurs d'aire sous enveloppe très faibles (mais significatives car supérieures au bruit) et une croissance brusque lui succédant. La rupture de pente nette a lieu pour un temps d'expérience dépendant du gaz utilisé,

donc de la vitesse de mûrissement, ce qui nous a conduit à tracer nos données en fonction de la taille des bulles D . Nous pouvons voir ainsi que ce phénomène se produit qualitativement pour une même gamme de taille de bulles dans les différentes expériences. La technique de mesure de D est cependant critiquable. A la paroi les bulles n'ont pas forcément la même apparence qu'à l'intérieur de la mousse. Des trous dans la mousse sont, par ailleurs, parfois apparus à la fin des expériences. Par conséquent, les mesures de taille de bulles nous donnent une information essentiellement qualitative car les barres d'erreur sont importantes, et le décalage observé sur la figure III.2.6 entre les différentes épaisseurs L de mousse n'est peut-être dû qu'à des variations locales de tailles de bulles non détectées par notre technique.

Le même comportement a été observé pour la vitesse du son, dépendant du gaz utilisé et de la taille des bulles. Pour de l'azote, elle est ainsi proche de $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ en début de mesure ($D_0 \approx 100 \mu\text{m}$), demeure constante pendant un certain temps correspondant approximativement à la rupture de pente de l'aire sous l'enveloppe, et augmente ensuite brusquement pour atteindre la vitesse du son dans le gaz ($\approx 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Comme nous l'avons dit plus haut, des études sur la vitesse du son et son absorption par une mousse à raser au cours du mûrissement ont été effectuées par Mujica et Fauve [113]. Dans leur cas cependant, la vitesse du son et la pression acoustique diminuent exponentiellement au cours du mûrissement. Etant donné que leurs mesures sont effectuées sur de la mousse à raser et donc que la taille des bulles est plus faible en début d'expérience, nous nous sommes demandés si nous pouvions retrouver ce comportement avec de la mousse à raser et de la mousse dopée à la laponite en réalisant de plus petites bulles. La mousse à raser ne pouvant pas être mise dans notre cellule en plexiglas, car trop grande, et de plus petites bulles ne pouvant être produites avec le mélangeur turbulent, nous avons dû réaliser un nouveau type de cellule plus petit et plus modulable et une autre technique de fabrication de mousse.

2.1.2.2 Nouveau montage

Le montage, représenté sur la figure III.2.7, consiste en deux plaques de plexiglas imbriquées, et une colonne percée pour accueillir un transducteur servant de pivot. Une autre plaque percée également est placée perpendiculairement aux autres et peut glisser horizontalement. Nous avons ainsi deux degrés de liberté pour le placement des transducteurs. L'angle entre émetteur et récepteur peut être modifié grâce au

pivot et la distance peut varier jusqu'à 2.3 cm grâce à la plaque coulissante.

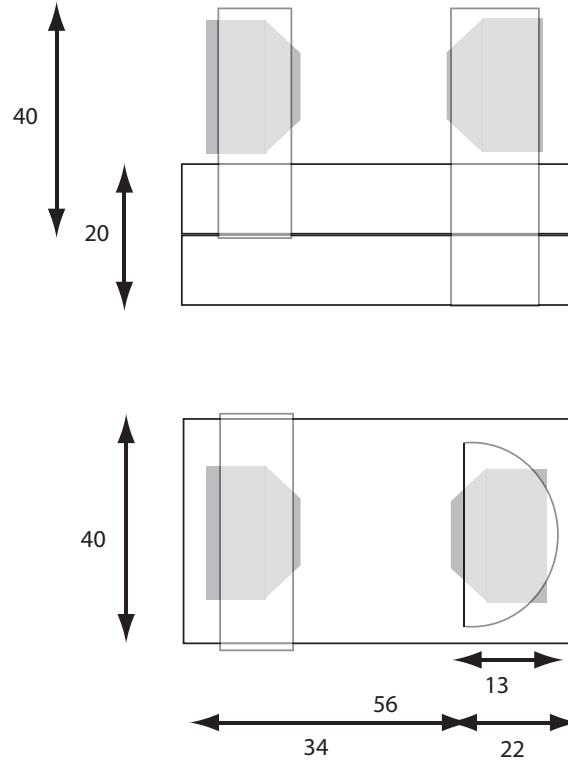


Figure III.2.7 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la propagation d'ondes acoustiques dans la mousse. La distance émetteur-récepteur est modulable jusqu'à 2.3 cm. La présence d'un pivot permet de modifier l'angle entre les deux transducteurs.

Pour toutes les mesures présentées ici, nous garderons les deux transducteurs alignés, sans modifier l'angle. Seule la distance entre émetteur et récepteur variera. Dans un premier temps, nous utiliserons de la mousse à raser Gillette. Nous avons vu précédemment que la taille des bulles D est un paramètre pertinent pour montrer l'évolution de l'atténuation et s'affranchir de la vitesse de mûrissement lié notamment à la nature du gaz contenu dans les bulles. La taille des bulles est mesurée séparément au microscope en prélevant régulièrement un échantillon de mousse dont l'âge est bien connu. Nous le plaçons ensuite entre deux plaques de verre transparentes séparées par un espaceur d'épaisseur contrôlée. Après avoir pris une série d'image de bulles (figure III.2.8(c)), le logiciel ImageJ nous permet d'extraire une aire de bulle moyenne A qui, en considérant que les bulles sont comprimées entre deux plaques espacées d'une distance $h = 60 \mu\text{m}$, nous donne au final le diamètre moyen en fonction de l'âge de la mousse :

$$D = 2 \left(\frac{3Ah}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.2.2})$$

L'ajustement de la courbe obtenue avec une fonction du type $a + bx^d$ nous permet d'extrapoler nos données et d'obtenir la taille de bulle à chaque instant. La figure(III.2.8(a) et (b)) présente ce qui a par exemple été obtenu pour la mousse à raser, ainsi que des résultats expérimentaux sur le même type de mousse extraites de la référence [116], compatibles avec nos mesures.

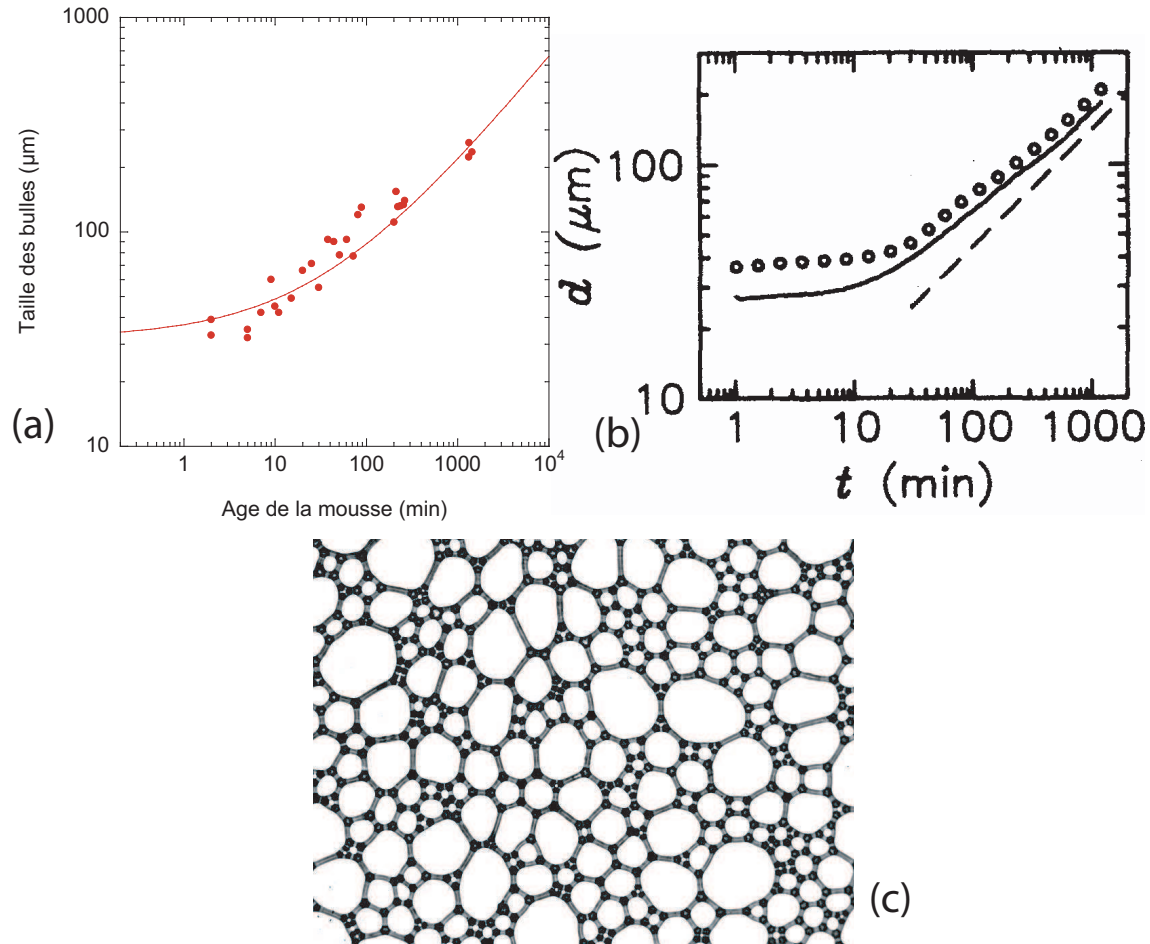


Figure III.2.8 – Taille des bulles d’une mousse à raser Gillette en fonction du temps. (a) Mesure de D à l’aide d’un microscope (objectifs x4 et x10). L’ajustement des points expérimentaux par une fonction de type $a + bx^d$ permet de déduire la taille des bulles à chaque instant. (b) Figure extraite de la référence [116], en accord avec nos mesures. (c) Exemple d’image de mousse obtenue.

Le nouveau dispositif expérimental nous a permis de réaliser des mesures du signal acoustique sur la mousse à raser pour une épaisseur L variable. La figure III.2.9 présente les résultats expérimentaux obtenus pour plusieurs L : 3, 4, 4.5, 6, 9, et 12 mm en fonction de la taille des bulles D .

Tout comme les résultats de nos mesures préliminaires, l’allure de ces séries de données est frappante. On observe toujours le plateau pour lequel l’aire sous la courbe est constante et très faible (et donc où l’atténuation est très forte) et

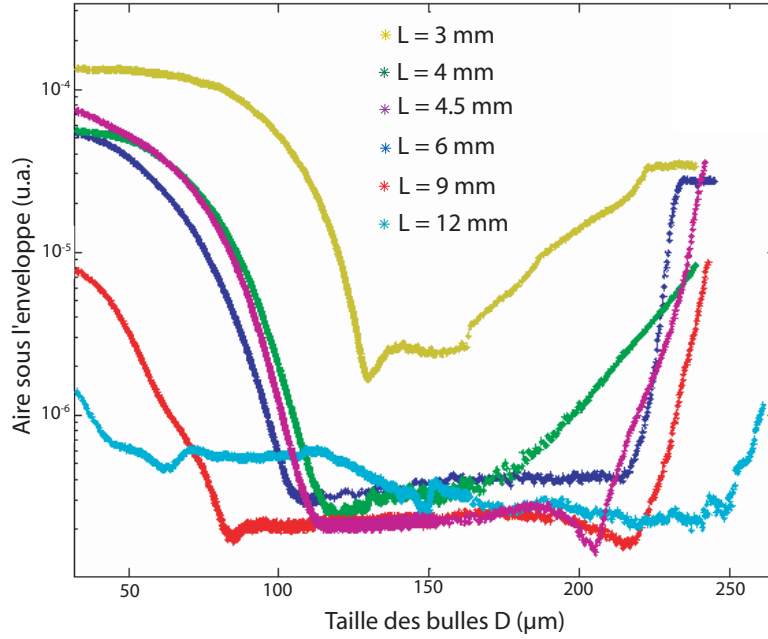


Figure III.2.9 – Aire sous l’enveloppe en fonction de la taille des bulles pour différentes épaisseurs L de mousse à raser.

également la remontée brutale de cette grandeur au-delà d’une certaine taille de bulle. En plus de ces deux phénomènes, nous observons pour des tailles de bulle faibles une décroissance de l’aire sous l’enveloppe, c’est-à-dire une augmentation de l’atténuation du signal. Notons bien que pour les valeurs de L proches de celles étudiées dans les expériences préliminaires, le plateau commence aux alentours de $D = 100 \mu\text{m}$, ce qui justifie le fait que nous n’ayons pas pu observer la décroissance auparavant. Nous avons par ailleurs vérifié que le signal reçu dépassait toujours le niveau de bruit en réalisant des mesures sans émetteur, confirmant ainsi que le plateau n’est pas dû à un artefact expérimental lié à une trop faible intensité du signal transmis. En allant un peu plus loin dans la description des courbes, nous pouvons les classer en deux catégories : les épaisseurs L faibles (3 et 4 mm) et celles plus grandes. Ce qui distingue les deux catégories est la taille du plateau et la pente lors de l’augmentation de l’aire sous l’enveloppe. Par contre, si nous relevons la valeur de D au milieu de chaque plateau, nous constatons qu’elles sont approximativement semblables, entre 140 et 150 μm . La décroissance de l’aire sous l’enveloppe en début de mesure nous montre qu’en-dessous d’une certaine taille de bulle, lorsque la mousse mûrit, le signal acoustique transmis devient plus faible. Ceci est compatible avec les conclusions de Mujica et Fauve [113] dans le cas également de mousses à raser. Le fait qu’ils n’ont vu qu’une décroissance du signal sans les deux autres parties peut provenir de la durée pas assez importante de leurs expériences (aux alentours de 200 min dans la plupart des cas, ce qui correspond à $D \approx 100 \mu\text{m}$). En effet, nos expériences ont été plutôt longues, environ 1500 min, le plateau apparaissant entre

180 et 200 min.

Nous pouvons nous demander à présent si l'allure inhabituelle de l'aire sous l'enveloppe en fonction du temps est indépendante de la composition de la mousse. La mousse à raser a une composition qui ne nous est pas totalement connue et il est important de vérifier si les phénomènes observés sont similaires dans le cas d'une mousse bien contrôlée. Nous avons donc utilisé avec ce nouveau système des mousses dopées à la laponite, de même concentration que celles utilisées dans les mesures préliminaires. Nous voulions des bulles bien plus petites que celles formées par le mélangeur turbulent (qui, rappelons-le, produit des bulles de diamètre $D_0 \approx 100 \mu\text{m}$), d'un diamètre proche de celui des bulles formant la mousse à raser et ne mûrissant pas trop vite. De plus, compte tenu du dispositif utilisé, de petite taille, il n'est pas nécessaire d'avoir une grande quantité de mousse. C'est pour toutes ces raisons que nous avons opté pour le système de doubles seringues décrit dans la partie I.2.3.1.3 en utilisant du C_2F_6 comme gaz, obtenant ainsi des bulles de taille $D_0 = 80 \mu\text{m}$. Notons cependant que les bulles sont, dans les deux cas, polydisperses et que D_0 correspond en réalité au diamètre moyen des bulles.

La figure III.2.10 montre ce qui a été obtenu pour des mousses de SDS dopées à la laponite (avec du C_2F_6).

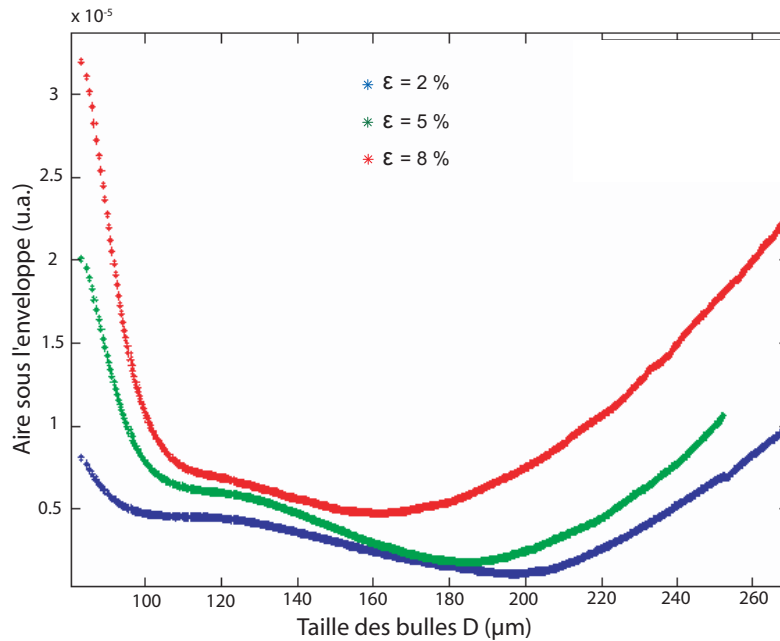


Figure III.2.10 – Aire sous l'enveloppe en fonction de la taille des bulles pour différentes fractions liquides ε , mousse de SDS dopée à la laponite (avec du C_2F_6). L'épaisseur L est fixe, $L = 2 \text{ mm}$.

La première constatation que nous pouvons faire est que l'on observe bien les trois parties décrites plus haut : une décroissance, un plateau et une croissance. Un "creux" est également présent avant l'augmentation de l'aire sous l'enveloppe. L'avantage de ces mousses "faites maison" est que l'on peut faire varier tous les paramètres et notamment la fraction liquide. Les trois courbes de la figure III.2.10 sont des mesures pour trois fractions liquides différentes inférieures à 10%. Nous pouvons remarquer sans faire plus de commentaire que l'allure demeure identique et qu'il semblerait que ε influe sur l'extension du plateau : plus ε est élevé plus le plateau est petit. Il serait nécessaire pour conclure clairement d'étendre la gamme de fractions liquides étudiée. Nous pouvons de plus noter que le milieu du plateau se situe aux alentours de $140\ \mu\text{m}$ (en considérant le creux comme faisant partie du plateau), ce qui est très proche de ce qui a pu être observé pour la mousse à raser.

Nous avons pu extraire de l'enveloppe du signal le temps de vol du signal, nous donnant la vitesse du son dans la mousse. En figure III.2.11 l'évolution de cette vitesse en fonction de la taille de bulle est représentée pour les trois fractions liquides étudiées. Le comportement est non monotone et nous pouvons voir une décroissance de c d'environ 80 à $60\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, la vitesse minimale correspondant à une taille de bulle proche de $140\ \mu\text{m}$. Après ce minimum, la vitesse augmente brutalement. La première partie de l'évolution de la vitesse a également été observée par Mujica et Fauve et nous l'avons par ailleurs également vue dans notre cas pour la mousse à raser. La seconde partie de l'évolution de c et également l'allure inhabituelle de l'aire sous l'enveloppe sont par contre totalement inédites.

2.1.3 Analyse

L'évolution particulière de l'aire sous l'enveloppe, donnée pouvant s'interpréter comme une transmission et variant comme l'inverse de l'atténuation, ne peut pas être interprétée à l'aide du modèle couramment utilisé dans le cas de mousses. Le modèle de Wood décrit plus haut considère la mousse comme un milieu effectif homogène sans prendre en compte la répartition de l'air dans le liquide et considérant une compressibilité moyenne et une densité moyenne. Nous avons pu voir ici les limites de ce modèle. En effet, dans notre cas, la fraction liquide est supposée constante, et le seul élément variant dans nos mousses est la taille des bulles. Le modèle de Wood conduit dans ces conditions à une vitesse c et une atténuation constantes, ce qui n'est pas le cas ici. Il faut donc ici tenir compte des détails de notre système et considérer notre mousse comme un ensemble de bulles d'une certaine taille comprimées les unes contre les autres et séparées par du liquide, et non pas comme un milieu moyen. Un modèle connu pouvant servir de point de départ est celui utilisé pour décrire l'oscillation d'une bulle soumise à des oscillations forcées dans un milieu infini de

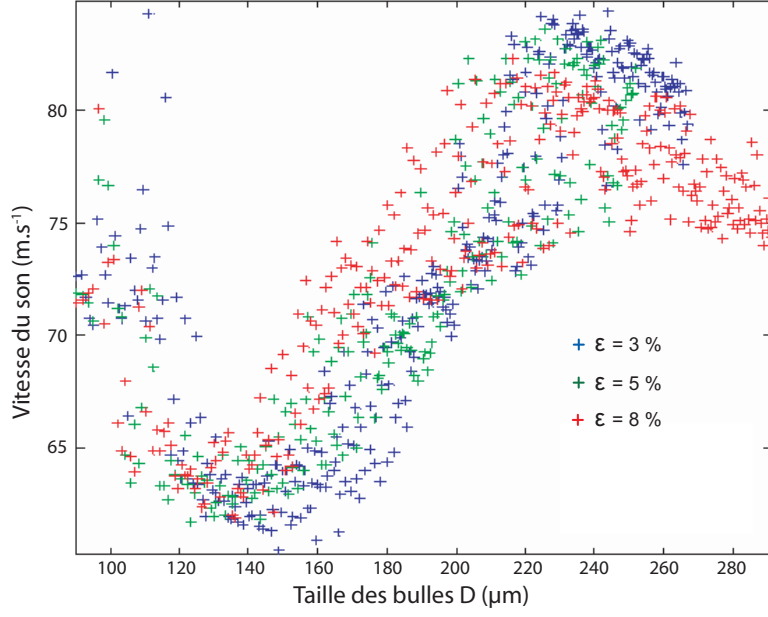


Figure III.2.11 – Vitesse du son c en fonction de la taille des bulles pour différentes fractions liquides ε , mousse de SDS dopée à la laponite (avec du C_2F_6). L'épaisseur L est fixe, $L = 2$ mm. La dispersion des points est due à la méthode numérique employée pour extraire le temps de vol et aux difficultés rencontrées pour le définir précisément.

liquide. Cette bulle est appelée “bulle de Minnaert” [117] et cette thématique de bulle oscillante fait l'objet de très nombreuses études [118, 119, 120]. On peut montrer que pour une telle bulle isolée oscillant, il existe une fréquence de résonance ω_0 dépendant de la pression P , de la densité du liquide ρ et du diamètre de la bulle D :

$$\omega_0 = \frac{2}{D} \sqrt{\frac{3\gamma P}{\rho}}$$

$$D_M = \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{3\gamma P}{\rho}} \quad (\text{III.2.3})$$

Ainsi, dans un milieu très dilué, à une taille de bulle correspond une fréquence de résonance ω_0 . Ou encore, à une fréquence d'excitation donnée correspond une taille de bulle D_M pour laquelle il y aura résonance : à titre indicatif, $D_M \approx 160 \mu\text{m}$ pour $f = \omega/2\pi = 40 \text{ kHz}$. Commander et Prosperetti [120] ont compilé théorie et expériences afin de décrire l'évolution de l'atténuation en fonction de la fréquence appliquée pour différentes tailles de bulles. La figure III.2.12(a) représente une partie des résultats de ces travaux pour une taille de bulle donnée. Volontairement, l'axe des abscisses n'a pas été indiqué : nous pouvons obtenir le même type de courbe en fonction de la fréquence, ou de la taille des bulles D .

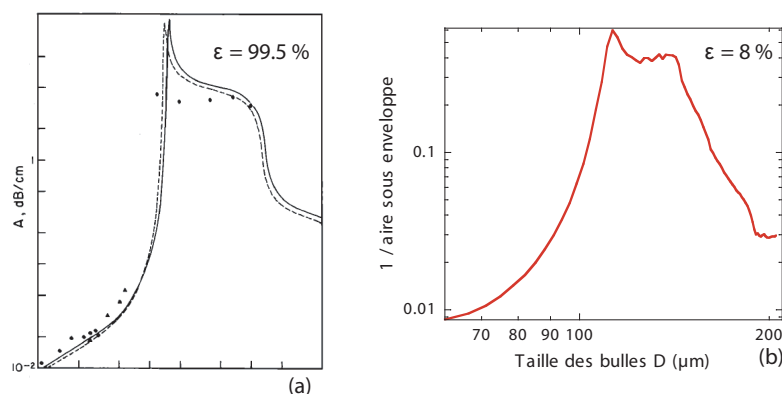


Figure III.2.12 – (a) Figure extraite de la référence [120]. Atténuation (en $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$) en fonction de la fréquence ou de la taille des bulles. Les lignes continue et pointillée représentent le coefficient d’atténuation obtenu théoriquement, les points représentent les mesures expérimentales pour différentes tailles de bulle. (b) Inverse de l’aire sous l’enveloppe mesurée en fixant l’épaisseur L à 3 mm dans le cas d’une mousse à raser, en fonction de la taille des bulles (données de la figure III.2.9). La similitude entre les deux figures est frappante.

La figure III.2.12(a) est étonnante car elle n’est pas sans évoquer ce que nous avons pu obtenir en étudiant nos mousses. A titre de comparaison qualitative, la figure III.2.12(b) montre l’inverse de l’aire sous l’enveloppe en fonction de la taille des bulles D (pour de la mousse à raser et $L = 3 \text{ mm}$). Il est tentant de voir une ressemblance entre les deux figures. Il semble donc qu’il existe une résonance dans la mousse pour une certaine taille de bulles. A ceci près bien entendu que la mousse est polydisperse et que, surtout, les bulles sont compressées les unes contre les autres, très loin donc d’un milieu dilué avec une fraction liquide d’environ 99%. Cependant, même la gamme de tailles de bulle pour laquelle la “résonance” a lieu dans la mousse est proche de celle trouvée pour la même fréquence (40 kHz) dans le cas de la bulle unique, aux alentours de $D = 160 \mu\text{m}$. Notons également que l’analogie marche également pour la vitesse du son (figure III.2.13).

Les deux systèmes, bulle de Minnaert et mousse, sont totalement différents et l’analogie que l’on a pu faire entre eux est surprenante. Une bulle de gaz oscillant dans un liquide sans voisine est un système très éloigné d’un ensemble de bulles très proches les unes des autres. Essayons à présent de partir de la description de la bulle de Minnaert pour comprendre ce qui devrait se passer lorsqu’on ajoute à son voisinage d’autres bulles. Nous sommes en présence d’une résonance harmonique pouvant être décrite par un système masse-ressort [119], le ressort ayant une raideur k (figure III.2.14). Dans notre cas, la bulle représente le ressort et le liquide homogène autour d’elle la masse m à déplacer. On a donc :

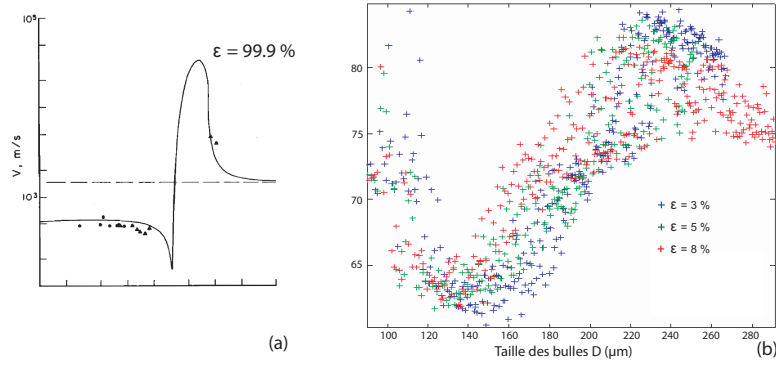


Figure III.2.13 – (a) Figure extraite de la référence [120]. Vitesse du son (en $m.s^{-1}$) en fonction de la fréquence ou de la taille des bulles. Les lignes continue et pointillée représentent la vitesse du son obtenue théoriquement, les points représentent les mesures expérimentales. (b) Vitesse du son mesurée en fixant l'épaisseur L à 2 mm dans le cas d'une mousse de laponite, en fonction de la taille des bulles (données de la figure III.2.11).

$$\omega_0 = \frac{2}{D} \sqrt{\frac{3\gamma P}{\rho}} = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{III.2.4})$$

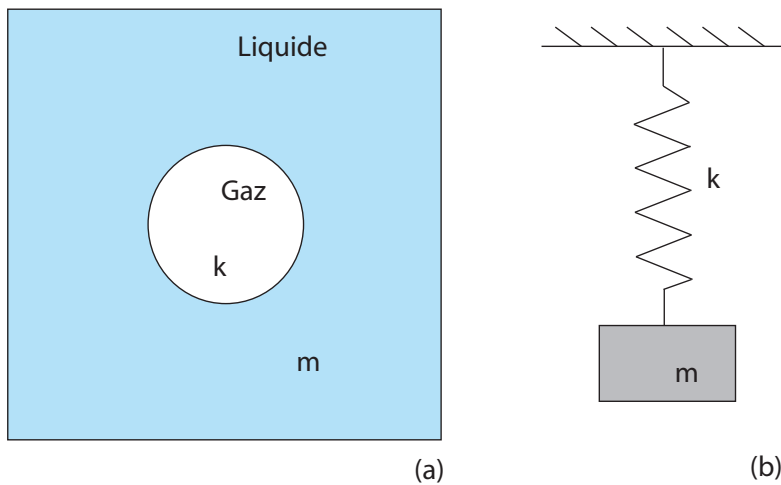


Figure III.2.14 – Analogie entre : (a) bulle de Minnaert et (b) système masse-ressort.

A l'aide de cette analogie, nous pouvons tenter de prédire l'évolution de la fréquence de résonance lorsque l'on a affaire non pas à une bulle unique mais à une mousse. S'il y a moins de liquide à déplacer autour de la bulle, donc si m diminue, la fréquence de résonance est censée augmenter. Or, dans notre cas, la fréquence caractéristique dans le cas de la bulle semble être très proche de celle de la mousse. Il est donc probable dans une première approximation que d'autres effets rentrent en jeu, compensant ce décalage. D'autres modèles plus complexes existent (CPA, Foldy...) mais les corrections qu'ils apportent ne permettent pas de retrouver

une telle similitude [121]. Nous avons eu récemment d'autres indices montrant que des rapprochements peuvent être faits entre la théorie de Minnaert et la mousse. V. Leroy a ainsi effectué des expériences sur des radeaux de bulles notamment, montrant qu'une fréquence caractéristique correspondant à Minnaert pouvait être trouvée [122]. L'analogie, même si cela ne semble pas aussi direct à première vue, paraît robuste et il serait très intéressant de pouvoir poursuivre ces études pour comprendre l'influence des divers paramètres sur la résonance.

2.1.4 Conclusion

Nous avons dans cette partie étudié l'évolution de l'atténuation d'une onde acoustique et de la vitesse du son lors du mûrissement d'une mousse aqueuse (mousse à raser et mousse dopée à la laponite). Un comportement non monotone des deux grandeurs mesurées a été mis en évidence et constitue un résultat original, complétant les études déjà menées sur le sujet [113]. Ainsi, l'aire sous l'enveloppe, grandeur plus spécifiquement mesurée, décroît fortement avant de demeurer constante au cours du mûrissement à partir d'une taille de bulle d'environ $150\ \mu\text{m}$ et de réaugmenter ensuite. La vitesse du son quant à elle diminue au début de la mesure pour des tailles inférieures à environ $150\ \mu\text{m}$ et réaugmente ensuite brutalement. Ce résultat est valable pour les deux types de mousse testés et pour les différentes fractions liquides. Ce dernier paramètre mériterait par ailleurs une étude plus complète sur une gamme plus large, pour pouvoir conclure sur son influence sur les données mesurées.

Nous avons relevé par ailleurs que la "forme" des courbes ressemble de manière très étonnante à une courbe de résonance et en particulier à ce qui a été trouvé dans le cas d'une bulle unique dans un liquide infini (ou bulle de Minnaert). Cette ressemblance qualitative et partiellement quantitative est surprenante étant donné les différences notables entre les deux systèmes. Les analogies que nous pouvons faire entre la bulle et la mousse ne sont pas si simples et il serait nécessaire de compléter l'étude expérimentale afin de déterminer les paramètres pouvant influencer la position de la résonance dans notre cas. Une autre étude [123] pourrait constituer une alternative entre bulle unique et mousse comme un milieu effectif. Ces recherches portent sur la résonance de "nuages" de petites bulles dans du liquide (milieu dilué). Il a été montré que dans ce cas, la résonance est très proche de celle d'une bulle unique et dépend de la fraction liquide. Dans un premier temps, d'un point de vue expérimental, il faudrait mesurer différemment l'atténuation, car l'aire sous l'enveloppe du signal n'est pas une donnée facilement exploitable. Faire varier la fraction liquide, modifier les transducteurs pour pouvoir à travailler à plus haute fréquence, ou encore augmenter la pression du milieu sont des pistes à explorer pour

enrichir cette étude et apporter des réponses aux nombreuses questions soulevées. Nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'il est également intéressant de comprendre la propagation d'une onde acoustique à une autre échelle.

2.2 Des mousses qui dansent : DWS et acoustique

La technique appelée Diffusing-Wave Spectroscopy (ou DWS) est un outil puissant pour sonder la dynamique de la mousse à l'échelle microscopique, due au mûrissement seul ou à l'application d'une déformation extérieure [124, 105] (voir I.2.3.4). Il est ainsi possible de lier les propriétés macroscopiques de la mousse aux effets observés à l'échelle de la bulle [26, 110, 28] (voir I.1). De manière à apporter un éclairage nouveau sur les propriétés acoustiques des mousses, nous avons mis en place une expérience de DWS associée à une sollicitation de la mousse par des ondes acoustiques de fréquence et amplitude contrôlées. Cette étude a été réalisée en collaboration avec d'autres membres de l'IPR : J. Crassous (théorie et simulations), M. Erpelding (expériences et théorie) et B. Dollet (théorie). Ma contribution personnelle a essentiellement concerné les expériences, réalisées avec M. Erpelding. Ces études pourront donc apporter une approche nouvelle à une autre échelle : au lieu d'étudier l'acoustique des mousses en mesurant l'atténuation et la vitesse du son à l'échelle purement macroscopique comme on le fait habituellement [113] (voir III.2.1), nous étudierons ici des mouvements locaux à l'échelle de la bulle, et tenterons de faire le lien entre ces déplacements, l'élasticité de la mousse et la propagation de l'onde acoustique. Le signal acoustique nous servira ainsi de source de sollicitation et le signal de diffusion multiple de détecteur du mouvement interne à la mousse.

2.2.1 Dispositif expérimental

La figure III.2.15 présente l'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour cette étude.

Nous utiliserons pour cette étude des échantillons de mousse à raser Gillette, ceci pour des raisons de simplicité d'utilisation et de la présence d'un grand nombre de références dans lesquelles ce type de mousse est utilisé. La mousse à raser est souvent considérée pour ces raisons comme une mousse de référence bien que la composition de la solution servant de base est inconnue. De manière à avoir des mesures reproductibles et comparables, nous avons effectué nos mesures sur des mousses ayant déjà vieilli pendant environ une heure.

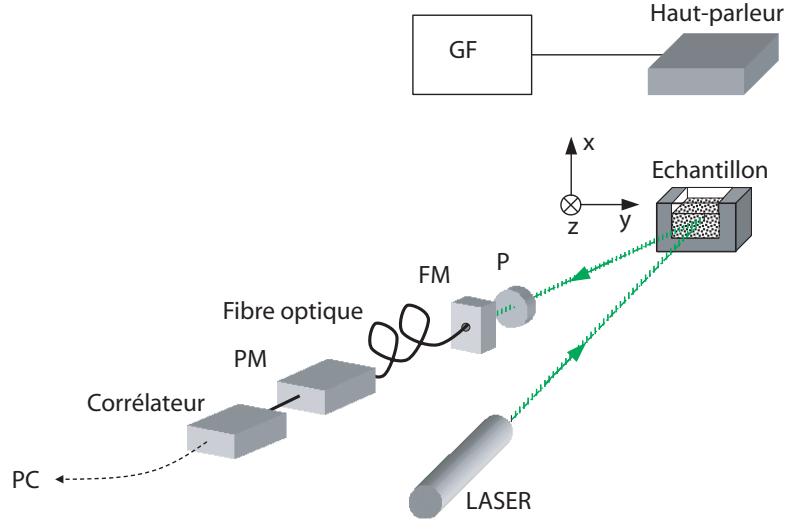


Figure III.2.15 – Schéma du dispositif expérimental. Le faisceau laser éclaire le centre d'un échantillon de mousse à raser placé dans une cellule parallélépipédique. Une fibre optique monomode est fixée sur une monture adaptée (FM) et transmet la lumière rétrodiffusée dans un tube photomultiplicateur (PM). Le polariseur (P) nous assure qu'une seule direction de la lumière rétrodiffusée dépolarisée est collectée. Le signal est ensuite analysé par un corrélateur linéaire. Les ondes acoustiques sont produites par un haut-parleur fixé au-dessus de la mousse et relié à un générateur de fonction (GF) fournissant un signal sinusoïdal.

L'échantillon est placé dans une cellule en forme de U en PVC et dont les parois faisant face au faisceau laser sont en verre transparent. La cellule mesure $36 \times 41 \times 17 \text{ mm}^3$ (dimensions intérieures) dans les directions x , y et z respectivement (figure III.2.15).

2.2.1.1 Production de l'onde acoustique - étalonnage

L'onde acoustique est produite par un haut-parleur (Jeulin) fixé à 45 cm au dessus de la cellule. Un générateur de fonction lui fournit un signal sinusoïdal d'amplitude A_{mv} et de fréquence f contrôlées (400 Hz, 1 kHz, 4 kHz et 10 kHz). Les valeurs de l'amplitude du signal d'entrée (en mV) ne donnent pas directement l'amplitude du signal acoustique sortant réellement du haut-parleur (en dB) et il a donc fallu l'étalonner. De plus, une intensité du signal en décibel n'est pas réellement exploitable directement dans notre cas. Il sera nécessaire d'avoir une information sur le déplacement acoustique induit par la propagation de l'onde. Le but ici est donc de faire le lien entre l'amplitude du signal d'entrée A_{mv} , l'amplitude du signal sonore $A_{a,dB}$ et l'amplitude du déplacement acoustique A_a . A l'aide d'un sonomètre (Lutron SL-4001), nous avons donc mesuré l'amplitude acoustique en dB ($A_{a,dB}$) du signal dans l'air, à une distance correspondant à celle de l'échantillon, en fonction de A_{mv} .

$A_{a,dB}$ varie linéairement avec A_{mv} avec une pente de 20 dB/décade.

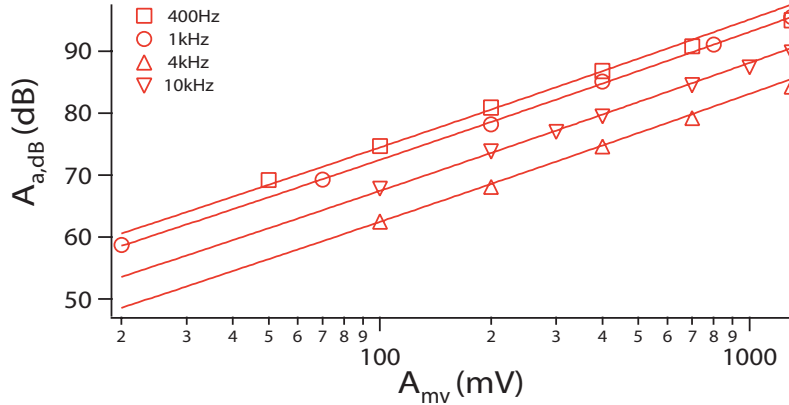


Figure III.2.16 – Amplitude acoustique mesurée (dB) en fonction de l'amplitude (mV) du signal d'entrée du haut-parleur. Les différents symboles correspondent aux différentes fréquences. Les lignes tracées sont des guides et ont une pente de 20 dB/décade.

L'amplitude et le déplacement acoustique peuvent être reliée par une simple relation. En effet, l'amplitude en dB s'écrit :

$$A_{a,dB} = 10 \log_{10} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 = 20 \log_{10} \frac{p}{p_0} \quad (\text{III.2.5})$$

où p représente la pression acoustique et $p_0 = 20 \mu\text{Pa}$ la pression de référence, provenant de la définition d'un décibel. Cela peut être écrit autrement :

$$p = p_0 10^{A_{a,dB}/20} \quad (\text{III.2.6})$$

A partir de l'équation de propagation d'une onde acoustique, on peut déterminer le lien existant entre pression acoustique p et déplacement A_a :

$$A_a = \frac{p \chi c_a}{\omega} = \frac{p}{\rho_a c_a \omega} \quad (\text{III.2.7})$$

où $c_a = 1/\sqrt{\chi \rho}$ la célérité du son dans l'air à température ambiante et pression atmosphérique, ρ_a et χ_a respectivement la densité et la compressibilité de l'air, $\omega = 2\pi f$ la pulsation de l'onde acoustique.

Le déplacement acoustique A_a dans l'air peut au final s'écrire en fonction de l'amplitude en décibel $A_{a,dB}$:

$$A_a = \frac{p_0}{\rho_a c_a \omega} 10^{A_{a,dB}/20} \quad (\text{III.2.8})$$

Nous pouvons ainsi déduire pour chacune des valeurs données par le sonomètre le déplacement acoustique dans l'air correspondant.

2.2.1.2 Montage optique

Nous utilisons un montage optique couramment rencontré en DWS. Nous avons déjà décrit le principe de la mesure dans la première partie de cette thèse, et nous reviendrons ici sur les détails et les spécificités du montage utilisé dans cette série d'expériences.

L'échantillon de mousse est éclairé par un faisceau laser non polarisé HeNe de longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ et de puissance 15 mW. La fibre optique servant à collecter la lumière rétrodiffusée est maintenue par un support de fibre optique. Pour récolter une intensité et des fluctuations d'intensité suffisamment importante pour obtenir une fonction de corrélation optimale, il est nécessaire de régler le positionnement de la fibre de manière assez fine. Le support possède six degrés de liberté pour nous permettre d'effectuer ce réglage le plus précisément possible. La lumière passe ensuite dans un tube photomultiplicateur, et le signal est ensuite analysé par le corrélateur.

Chaque mesure dure deux minutes et les expériences successives sont réalisées sur un même échantillon pendant environ une trentaine de minutes. La mousse, déjà âgée d'une heure au début de chaque série d'expériences, ne vieillit donc pas significativement pendant la durée des mesures. En effet, les principales variations dans une mousse à raser apparaissent avant une heure [124].

2.2.2 Observations

2.2.2.1 Détection du déplacement induit par l'onde sonore - dépendance avec l'amplitude et la fréquence

La fonction de corrélation couramment observée pour des mousses au repos est celle représentée dans la partie I.2.3.4 de cette thèse (figure I.2.15). Elle peut également être représentée différemment, en choisissant une échelle linéaire (figure III.2.17 en médaillon). Cette fonction de corrélation décroît avec τ (intervalle de temps) de manière monotone, cette décroissance étant due au mûrissement de la mousse induisant une dynamique interne modifiant les chemins optiques à l'intérieur de l'échantillon.

Lorsque l'on applique une onde acoustique sur notre mousse, on observe alors une fonction de corrélation différente. En effet, comme le montre la figure III.2.17, nous obtenons une modulation de $g_2(\tau)$ c'est-à-dire des décorrélations et recorrélations successives s'ajoutant à la décorrélation classiquement observée lorsque l'on n'applique aucun signal acoustique. Nous pouvons déduire de cette observation sur la fonction $g_2(\tau)$ que la mousse est déformée cycliquement par l'onde acoustique.

Il est donc possible d'utiliser la diffusion multiple de lumière pour détecter des déformations induites par une onde acoustique.

Afin de compléter ces observations, nous avons varié l'amplitude et la fréquence du signal acoustique de manière à étudier l'influence de ces deux paramètres sur l'allure de la fonction de corrélation. Nous avons pu dans un premier temps constater que la fréquence de la modulation observée correspond à celle de l'onde appliquée. De plus, pour toutes les fréquences, l'amplitude de la modulation augmente avec l'amplitude de l'onde acoustique. La figure III.2.17 montre un exemple de $g_2(\tau)$ mesuré à fréquence fixée $f = 400$ Hz pour deux amplitudes acoustiques différentes $A_{a,dB} = 90.8$ dB et 80.9 dB. Cela correspond en considérant l'équation III.2.8 à des déplacements acoustiques dans l'air $A_a = 6.7 \times 10^{-7}$ m et 2.1×10^{-7} m respectivement et qui sont donc bien plus petits que la taille des bulles ($D \approx 100$ μ m).

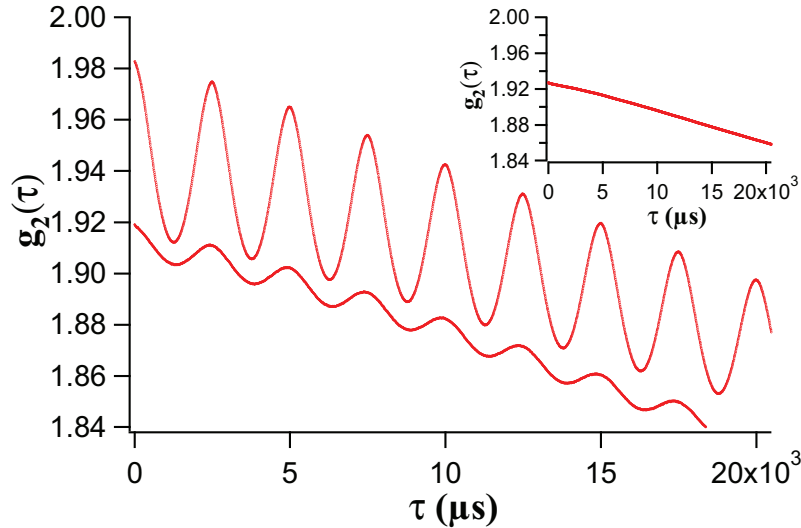


Figure III.2.17 – Exemples de $g_2(\tau)$ mesurés lorsque la mousse est soumise à une perturbation acoustique de fréquence 400 Hz et d'amplitude 90.8 dB (courbe du haut) et 80.9 dB (courbe du bas). En médaillon : mesure de $g_2(\tau)$ typique sans perturbation acoustique.

Nous pouvons constater par ailleurs que pour des temps $\tau < 20 \times 10^{-3}$ s, l'amplitude de la modulation est globalement constante avec τ , ce qui montre la réversibilité de la déformation. La mousse se déforme avec l'onde acoustique et revient périodiquement à sa position initiale. Notons qu'il est possible que des réarrangements irréversibles de bulles puissent être induits par une onde acoustique, conduisant alors à une décroissance de la modulation de la fonction de corrélation $g_2(\tau)$ avec le temps [125]. Cependant, dans nos conditions expérimentales la mousse a déjà été soumise à de nombreuses oscillations avant de commencer la mesure de $g_2(\tau)$. Par conséquent, les effets d'irréversibilité, arrivant très rapidement après le

début de la perturbation acoustique, ne sont jamais observés ici.

Nous pouvons extraire des données expérimentales l'amplitude Δg_1 des modulations de la fonction de corrélation du champ électrique observées. Nous avons recueilli les fonctions de corrélation de l'intensité $g_2(\tau)$. La relation de Siegert [58] (équation I.2.6) permet d'en déduire le $g_1(\tau)$. Le paramètre β , dépendant des caractéristiques du montage, est déterminé comme la limite $g_2(\tau \rightarrow 0) - 1$. La décroissance de $g_1(\tau)$ due au mûrissement naturel de nos échantillons a une influence sur Δg_1 . Pour s'affranchir de cette décroissance lente, nous définissons Δg_1 comme :

$$\Delta g_1 = \frac{g_1^{max,2} + g_1^{max,3}}{2} - g_1^{min} \quad (\text{III.2.9})$$

où $g_1^{max,2}$ et $g_1^{max,3}$ sont le deuxième et troisième maxima de g_1 , et g_1^{min} le minimum entre les deux.

En figure III.2.18, les Δg_1 expérimentaux sont tracés en fonction de A_a , en représentation log-log, pour différentes fréquences acoustiques.

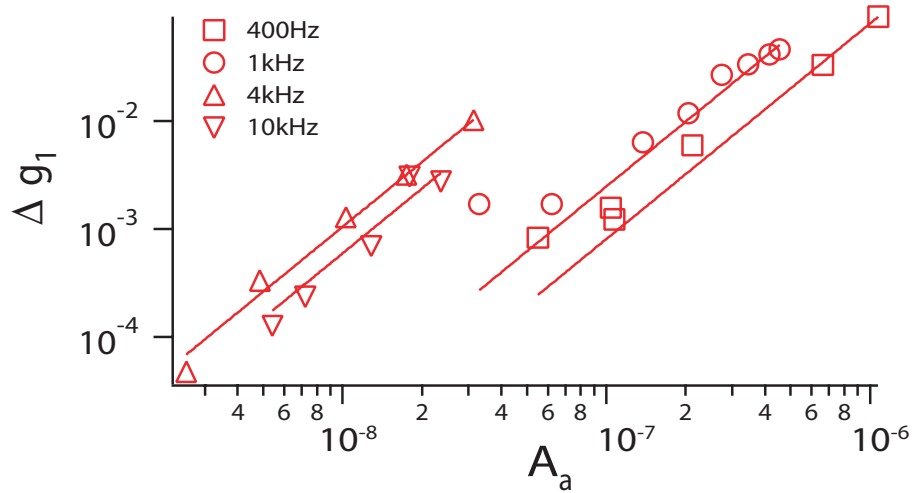


Figure III.2.18 – Δg_1 en fonction de A_a (en m), déplacement acoustique dans l'air. Les lignes tracées sont des ajustements quadratiques.

Nous remarquons que Δg_1 varie quadratiquement avec A_a . La figure suggère également que Δg_1 a tendance à augmenter avec la fréquence de l'onde sonore.

2.2.2.2 Influence des parois

Nous avons ensuite étudié si la présence des parois entourant la mousse pouvait avoir un effet sur la réponse de celle-ci aux perturbations par l'onde acoustique. La réalisation de cette série d'expériences est justifiée par l'interprétation théorique

décrite plus loin.

Dans un premier temps nous avons placé de la mousse sur une simple plaque en PVC au lieu de la cellule en forme de U. Les parois latérales sont ainsi supprimées. Par contre, il reste une paroi sous la mousse (la plaque en PVC) qui pourrait influencer nos mesures. Pour nous affranchir de ce problème, nous avons réalisé ces tests en utilisant de la mousse fraîche. En effet, au cours du mûrissement de la mousse, celle-ci devient de moins en moins opaque et la lumière se propage ainsi en moyenne sur des distances de plus en plus longues avant d'être rétrodiffusée. Avoir une mousse jeune et donc très opaque, car les bulles sont petites, permet ainsi d'éviter au maximum d'observer des déformations proches de la paroi du bas. Nous avons fixé pour ces mesures la fréquence et l'amplitude du signal acoustique. La figure III.2.19 (courbe du bas) montre une mesure typique dans cette configuration. Premièrement, nous pouvons constater la décroissance de $g_2(\tau)$ bien plus forte que dans la figure III.2.17. Ceci est dû au mûrissement qui est plus rapide que dans le cas précédent, car la mousse est ici plus jeune. Deuxièmement, alors que l'amplitude des ondes acoustiques est identique à celles utilisées dans l'expérience nous ayant donné la figure III.2.17, la modulation de la fonction de corrélation $g_2(\tau)$ est ici quasiment inexistante (figure III.2.19 courbe du bas).

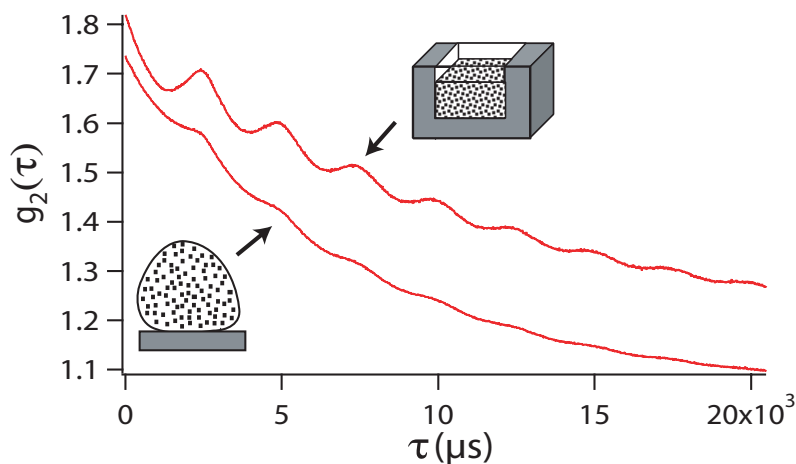


Figure III.2.19 – Fonctions de corrélation $g_2(\tau)$ mesurées pour la même perturbation acoustique (400 Hz et 82.3 dB) en présence de mur (en haut) et en absence de mur (en bas).

Dans un second temps, nous ajoutons une paroi en verre sur le côté de notre échantillon de mousse, face au faisceau laser. Les paramètres de la perturbation acoustique demeurent identiques. Cette fois-ci, nous observons une modulation très nette de notre signal acoustique (figure III.2.19 courbe du haut).

Pour toute ces mesures, nous avons réglé la position de notre mousse de manière à ce que le faisceau laser atteigne une zone éloignée du socle en PVC. Nous avons

effectué quelques essais en décalant vers le bas la position du faisceau laser sur la mousse. La figure III.2.20 montre les résultats de ces essais pour deux positions extrêmes du faisceau : proche de la plaque en PVC ou éloignée de celle-ci.

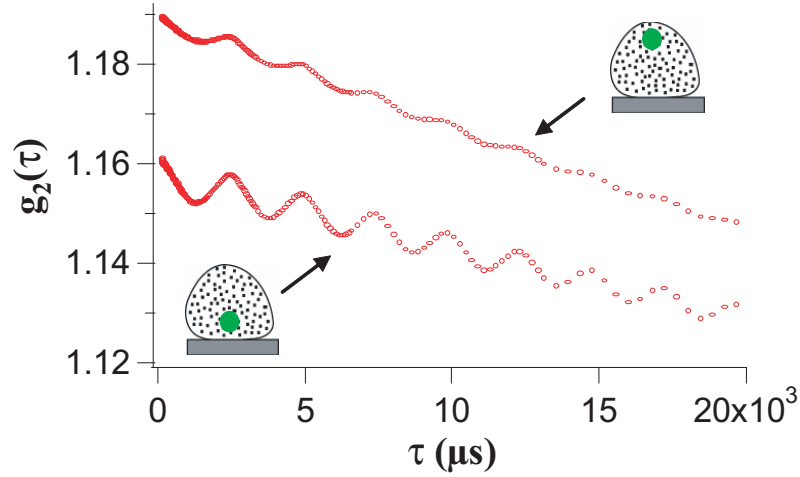


Figure III.2.20 – Fonctions de corrélation $g_2(\tau)$ mesurées pour la même perturbation acoustique en absence de mur mais pour deux positions différentes du faisceau laser : éloigné de la plaque en PVC (en haut) et proche de celle-ci (en bas).

La modulation du signal acoustique est d'autant plus importante que le faisceau est dirigé vers une zone proche de la paroi inférieure. Ainsi, la proximité d'un mur semble être un élément fondamental du phénomène observé.

Ces expériences mettent en évidence le rôle déterminant des parois pour pouvoir observer une modulation significative de $g_2(\tau)$, et donc une déformation réversible de la mousse, due à la perturbation acoustique.

2.2.3 Modèle théorique et simulations numériques pour la diffusion de lumière

Nous allons à présent expliquer un modèle permettant de décrire la fonction de corrélation observée. Le but ici est donc de déterminer les différentes formes possibles pouvant être prises par la fonction d'autocorrélation du champ électrique $g_1(\tau)$ lorsque l'on applique une perturbation acoustique et de voir comment elle varie avec l'amplitude de l'onde acoustique. Ensuite, des résultats de simulations numériques, réalisées par J. Crassous et permettant de tester le modèle, seront présentés.

La modulation d'une fonction de corrélation par une perturbation acoustique a déjà fait l'objet d'études expérimentales et théoriques et a notamment été observée dans le cas de suspensions colloïdales [126].

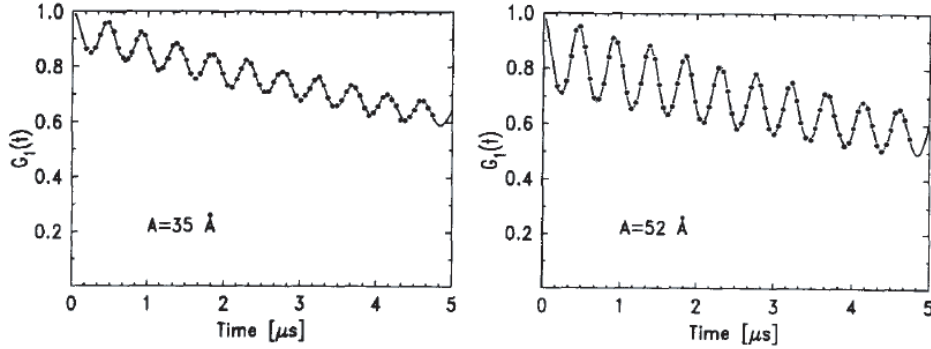


Figure III.2.21 – Courbes expérimentales extraites de la référence [126]. Fonctions de corrélation observées lors de l'application d'une onde acoustique de deux amplitudes différentes et de fréquence $f = 2.17 \text{ MHz}$ (dans la gamme des ultrasons) sur une suspension de billes de polystyrène.

La déformation du matériau induite par le signal acoustique et modifiant les chemins optiques a alors été identifiée comme la source de la modulation de $g_2(\tau)$. Dans les études de Leutz et Maret [126], la fréquence utilisée est élevée ($\approx 2 \text{ MHz}$), et la déformation du matériau provient alors de sa faible compression et dilatation le long de la direction de propagation de l'onde acoustique. Dans notre cas, nous n'observons pas de déformations du même type que dans celles des expériences de Leutz et Maret, car l'amplitude est trop faible pour être mesurée.

Nous allons par la suite considérer que la mousse ne glisse pas aux parois, et que par conséquent la déformation induite par la propagation de l'onde acoustique a une amplitude nulle à cet endroit. La condition de non-glissement est nécessaire à la compréhension des mécanismes en jeu et se justifiera parfaitement dans le cas des mousses à ces fréquences. Nous développerons en détail la justification de cette hypothèse plus loin.

La propagation des photons dans la mousse est considérée comme une marche aléatoire faite de pas indépendants successifs de longueur l (libre parcours moyen). Comme nous considérons que les directions des différents pas sont non corrélées, nous avons donc le libre parcours moyen de transport $l^* = l$. La figure III.2.22(a) montre une représentation schématique de cette marche au hasard.

La distance entre chaque diffuseur est supposée grande par rapport à la longueur d'onde optique λ . On fait par ailleurs l'hypothèse que les différents chemins optiques

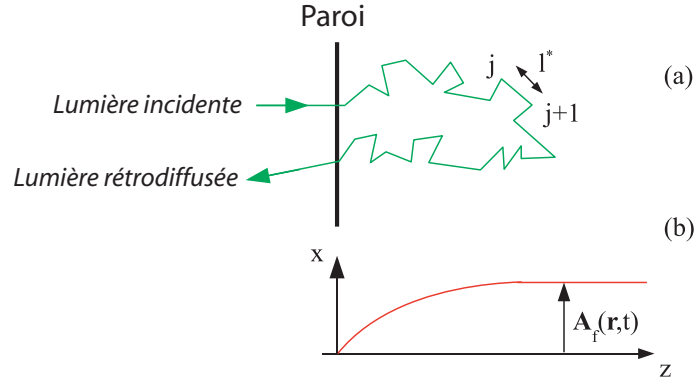


Figure III.2.22 – (a) Représentation schématique d’une propagation aléatoire de la lumière (marche au hasard) dans une mousse en rétrodiffusion. (b) Représentation du déplacement acoustique $\mathbf{A}_f(\mathbf{r}, t)$. Les axes sont définis comme dans la figure III.2.15.

sont totalement décorrélés. On peut alors écrire la fonction d’autocorrélation $g_1(\tau)$ du champ électrique diffusé $\mathbf{E}(t)$ [127, 128, 58] :

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \langle \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{E}^*(t + \tau) \rangle_t \\ &= \int_s P(s) \langle \mathbf{E}_s(t) \cdot \mathbf{E}_s^*(t + \tau) \rangle_{t,s} ds \end{aligned} \quad (\text{III.2.10})$$

où $P(s)$ est la distribution des longueurs de chemin. $\langle \cdot \rangle_t$ représente une moyenne temporelle et $\langle \cdot \rangle_{t,s}$ une moyenne à la fois temporelle et sur les chemins de longueur s . Le champ électrique est ainsi décomposé en différentes composantes \mathbf{E}_s . De manière à simplifier le problème, seul le mouvement des bulles dû à la perturbation acoustique sera pris en compte. Les réarrangements liés au vieillissement naturel de la mousse n’induisent en effet qu’une décroissance de la fonction de corrélation qui s’ajoute à la modulation créée par l’onde acoustique. Nous allons chercher à présent à exprimer ce $g_1(\tau)$ en calculant $\langle \mathbf{E}_s(t) \cdot \mathbf{E}_s^*(t + \tau) \rangle_{t,s}$ puis $P(s)$.

La fonction d’autocorrélation du champ électrique le long d’un chemin de longueur s s’écrit [126, 127, 128] :

$$\langle \mathbf{E}_s(t) \cdot \mathbf{E}_s^*(t + \tau) \rangle_{t,s} = \langle \exp[-i \sum_{j=1}^{j=s/l^*} \Delta\phi_j(t, t + \tau)] \rangle, \quad (\text{III.2.11})$$

où $\Delta\phi_j(t, t + \tau)$ est la variation de phase d’une onde lumineuse entre deux diffusions à \mathbf{r}_j et \mathbf{r}_{j+1} et entre les temps t et $t + \tau$. Cette variation de phase peut être écrite en fonction de l’amplitude acoustique dans la mousse A_f . En utilisant un vecteur unité \mathbf{e}_j joignant les points \mathbf{r}_j et \mathbf{r}_{j+1} , on peut écrire :

$$\mathbf{r}_{j+1} = \mathbf{r}_j + l^* \mathbf{e}_j \quad (\text{III.2.12})$$

et l'on peut ainsi donner une expression de $\Delta\phi_j(t, t + \tau)$:

$$\begin{aligned} \Delta\phi_j(t, t + \tau) &\simeq k\mathbf{e}_j \cdot [\mathbf{A}(\mathbf{r}_{j+1}, t + \tau) - \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t + \tau)] \\ &- k\mathbf{e}_j \cdot [\mathbf{A}(\mathbf{r}_{j+1}, t) - \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)], \end{aligned} \quad (\text{III.2.13})$$

où $k = 2\pi/\lambda$ représente le vecteur d'onde de la lumière. Un modèle de déplacement acoustique peut quant à lui être écrit :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) = A_f(z) \sin(\omega t) \mathbf{e}_x, \quad (\text{III.2.14})$$

Nous n'avons pas ici tenu compte d'une dépendance en x dans l'amplitude du déplacement. L'expression de $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)$ est une hypothèse que nous vérifierons par la suite. Selon la direction z , nous supposons que le déplacement varie sur une distance égale à quelques diamètres de bulles, c'est-à-dire de l'ordre de quelques centaines de microns. En revanche, selon la direction x , correspondant à la direction de propagation de l'onde acoustique, le déplacement varie sur une longueur d'onde acoustique que l'on notera λ_{acc} . En considérant que la vitesse du son est proche de $c \approx 50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [113], $\lambda_{acc} = c/f = 5 \text{ mm}$ pour la fréquence de 10 kHz, la plus élevée, et $\lambda_{acc} \geq 1 \text{ cm}$ pour les autres fréquences. Les différences d'amplitude du déplacement suivant x sont donc négligeables par rapport aux variations suivant z . La figure III.2.22(b) représente le profil du déplacement acoustique dans la mousse $\mathbf{A}_f(\mathbf{r}, t)$ où \mathbf{r} est la position dans la mousse et t le temps. Le profil prend en compte l'hypothèse de non glissement à la paroi.

En considérant qu'entre deux diffusions le champ de déplacement ne varie que très peu, c'est-à-dire :

$$l^* \frac{dA_f(z)}{dz} \ll A_f(z), \quad (\text{III.2.15})$$

l'équation III.2.13 peut alors être réécrite :

$$\Delta\phi_j(t, t + \tau) \approx kl^* e_{j,x} e_{j,z} \frac{dA_f(z)}{dz} [\sin(\omega(t + \tau)) - \sin(\omega t)]. \quad (\text{III.2.16})$$

En faisant la moyenne de $\Delta\phi_j(t, t + \tau)$ temporelle et sur les orientations de la diffusion, on obtient $\langle \Delta\phi_j(t, t + \tau) \rangle = 0$. La variance correspond alors à la moyenne quadratique et peut donc s'exprimer :

$$\langle \Delta\phi_j^2(\tau) \rangle = \frac{1}{15} k^2 l^{*2} \left(\frac{dA_f(z)}{dz} \right)^2 (1 - \cos(\omega\tau)) \quad (\text{III.2.17})$$

La moyenne quadratique des variations de phase $\langle \Delta\phi_j^2(\tau) \rangle$ dépend de la déformation locale $\frac{dA_f(z)}{dz}$. Dans le cas d'une déformation hétérogène, c'est-à-dire si $\frac{dA_f(z)}{dz}$ dépend de z , $\langle \Delta\phi_j^2(\tau) \rangle$ dépend implicitement de z . Il n'est donc pas simple de moyenner $\langle \Delta\phi_j^2(\tau) \rangle$ sur z pour des chemins de longueur s dans le cas d'un champ de déformation hétérogène. Ce problème a déjà fait l'objet de nombreuses études [129, 130, 60, 131, 132]. Pour moyenner la déformation sur l'échantillon étudié, il faut tenir compte à la fois de la géométrie du dispositif (rétrodiffusion ou transmission), et de la répartition spatiale de la déformation.

Dans notre cas, nous supposons une déformation localisée près de la paroi dans une géométrie de rétrodiffusion. La déformation dépend donc de z sur une petite distance que nous appellerons ξ , et demeure constante au-delà. La figure III.2.23 montre une représentation schématique de la situation. Si l'extension du chemin parcouru par les photons ne dépasse pas ξ (figure III.2.23(b)), alors $\langle \Delta\phi_j^2(\tau) \rangle$ est indépendant de z . Si au contraire les photons entrent profondément dans l'échantillon, seule la petite partie du chemin pour laquelle $z \lesssim \xi$ est soumise à une déformation (figure III.2.23(c))

Allons plus loin dans la modélisation : d'après [129], le déplacement $A_f(z)$ peut être écrit suivant la direction x (figure III.2.23(a)) :

$$A_f(z) = A_f \times \left(1 - \exp\left(-\frac{z}{\xi}\right) \right) \quad (\text{III.2.18})$$

et la déformation associée :

$$\frac{dA_f(z)}{dz} = \frac{A_f}{\xi} \exp\left(-\frac{z}{\xi}\right) \quad (\text{III.2.19})$$

La longueur de la marche au hasard nécessaire pour pénétrer sur une distance ξ dans l'échantillon sera appelée s^* et s'écrit :

$$s^* = \left(\frac{3}{4} \right) \left(\frac{\xi^2}{l^*} \right) \quad (\text{III.2.20})$$

Nous avons donc deux situations. Si $s < s^*$, le chemin parcouru par les photons reste totalement dans la zone cisailée délimitée par ξ et la déformation (équation III.2.19) est alors approximativement A_f/ξ pour chacun des pas de la marche au hasard (figure III.2.23b). Si $s > s^*$, seulement une partie du chemin de longueur s^* est déformée (figure III.2.23c).

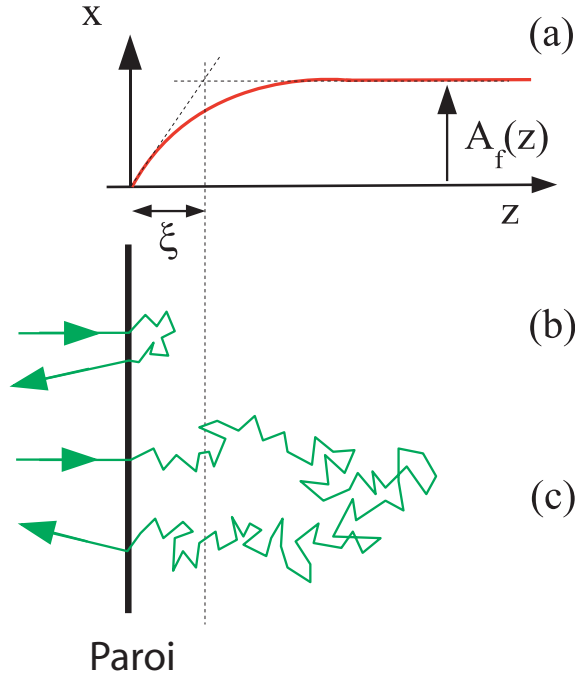


Figure III.2.23 – (a) Représentation d’une déformation $\frac{dA_f(z)}{dz}$ localisée près du mur, s’étendant sur une distance ξ . (b) Les chemins courts sont soumis à une déformation constante. (c) Les chemins longs ne sont déformés que près du mur et parcourent donc deux zones, une déformée et une non déformée.

La variance de la variation de phase pour les chemins de longueur s s’écrit [129] :

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta\phi_s^2 \rangle &= \sum_{j=1}^{j=s/l^*} \langle \Delta\phi_j^2(\tau) \rangle \\
 \langle \Delta\phi_s^2 \rangle &\simeq \frac{1}{15} \left(\frac{kl^* A_f}{\xi} \right)^2 (1 - \cos(\omega t)) \frac{s}{l^*} \quad s < s^* \\
 &\simeq \frac{1}{15} \left(\frac{kl^* A_f}{\xi} \right)^2 (1 - \cos(\omega t)) \frac{s^*}{l^*} \quad s > s^* \quad (\text{III.2.21})
 \end{aligned}$$

Revenons à présent sur la fonction d’autocorrélation du champ électrique le long d’un chemin de longueur s . L’équation III.2.11 peut se développer en considérant des petites déformations :

$$\langle \mathbf{E}_s(t) \cdot \mathbf{E}_s^*(t + \tau) \rangle_{t,s} \simeq 1 - \frac{1}{2} \left\langle \left[\sum_{j=1}^{j=s/l^*} \Delta\phi_j(t, t + \tau) \right]^2 \right\rangle \quad (\text{III.2.22})$$

Pour une marche aléatoire sans corrélation des directions de diffusion, les variations de phase $\langle \Delta\phi_j(t, t + \tau) \rangle$ sont des variables indépendantes, et donc :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{E}_s(t) \cdot \mathbf{E}_s^*(t + \tau) \rangle_{t,s} &\simeq 1 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{j=s/l^*} \langle \Delta \phi_j^2(\tau) \rangle \\
&\simeq \exp \left[- \sum_{j=1}^{j=s/l^*} \frac{\langle \Delta \phi_j^2(\tau) \rangle}{2} \right] \quad (\text{III.2.23})
\end{aligned}$$

Comme nous pouvons le voir, la fonction $\langle \mathbf{E}_s(t) \cdot \mathbf{E}_s^*(t + \tau) \rangle_{t,s}$ peut à présent s'écrire en fonction de l'amplitude du déplacement acoustique A_f (équations III.2.21 et III.2.23) :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{E}_s(t) \cdot \mathbf{E}_s^*(t + \tau) \rangle_{t,s} &\simeq \exp \left[- \frac{1}{30} \left(\frac{kl^* A_f}{\xi} \right)^2 (1 - \cos(\omega\tau)) \frac{s}{l^*} \right] \quad s < s^* \\
&\simeq \exp \left[- \frac{1}{30} \left(\frac{kl^* A_f}{\xi} \right)^2 (1 - \cos(\omega\tau)) \frac{s^*}{l^*} \right] \quad s > s^*
\end{aligned} \quad (\text{III.2.24})$$

Pour avoir une expression de $g_1(\tau)$ (équation III.2.10), il reste à définir la distribution des longueurs de chemin $P(s)$. Pour cela, il faut résoudre l'équation de diffusion pour une densité U de photons dans la mousse avec les conditions aux limites appropriées : $U - z_e(\partial U / \partial z) = 0$ à $z = 0$. z_e est la longueur d'extrapolation [127, 128, 58]. Cette longueur a été déterminée expérimentalement [55] pour une interface air/verre/mousse et une fraction liquide $\varepsilon = 10\%$ et vaut dans ce cas $z_e = 1.05 l^*$. Nous supposons également que la lumière commence à diffuser à une distance $z_0 \simeq l^*$ à l'intérieur de la mousse [133]. Sans développer plus avant le calcul, on trouve :

$$P(s) \propto \sqrt{\frac{3}{4\pi l^* s}} \exp \left(- \frac{3z_0^2}{4l^* s} \right) \left[1 - \frac{\exp(x^2) \text{erfc}(x)}{z_e \sqrt{\frac{3}{\pi l^* s}}} \right] \quad (\text{III.2.25})$$

avec $x = \frac{z_0}{2} \sqrt{\frac{3}{sl^*}} + \frac{1}{z_e} \sqrt{\frac{sl^*}{3}}$.

La fonction de corrélation $g_1(\tau)$ peut donc s'écrire :

$$g_1 = \int_{s=0}^{s=s^*} P(s) \exp \left(- \frac{s}{l^*} u \right) ds + \int_{s=s^*}^{s=\infty} P(s) \exp \left(- \frac{s^*}{l^*} u \right) ds \quad (\text{III.2.26})$$

avec $u = \frac{1}{30} \left(\frac{kl^* A_f}{\xi} \right)^2$. Une intégration numérique de cette équation nous donne finalement :

$$g_1(\tau) \simeq 1 - 0.078k^2 A_f^2 \frac{l^*}{\xi} (1 - \cos(\omega\tau)) \quad (\text{III.2.27})$$

$$\text{si } kA_f \sqrt{1 - \cos(\omega\tau)} < 1$$

$$\simeq 1 - 0.65kA_f \frac{l^*}{\xi} \sqrt{1 - \cos(\omega\tau)} \quad (\text{III.2.28})$$

$$\text{si } 1 < kA_f \sqrt{1 - \cos(\omega\tau)} < \frac{\xi}{l^*}$$

Quelques commentaires sur les équations III.2.27 et III.2.28 sont nécessaires. Tout d'abord, à la limite $\xi \rightarrow \infty$, correspondant à un cisaillement constant dans tout le matériau, la situation décrite par l'équation III.2.27 n'a jamais lieu. Dans ce cas, $1 - g_1$ varie linéairement avec Γ , comme l'équation III.2.28 nous le montre. Si ξ est fini, les photons se propagent dans une zone cisailée et dans une zone non cisailée. Dans le cas où la déformation est très grande ($kA_f \gg 1$), $\langle \Delta\phi_s^2 \rangle \gg 1$ pour les chemins de longueur $s > s^*$ (équation III.2.21). Cela signifie que tout se passe comme si tous les chemins, même les plus longs, étaient cisailés et que donc $1 - g_1$ est dans ce cas le même que pour un cisaillement homogène. Si la déformation est petite, nous avons une autre situation (équation III.2.27). En effet, on sait [127, 128] que la décorrélation aux τ courts est dominée par la contribution des longs chemins optiques dans le milieu. Or, les photons parcourant de longs chemins "voient" essentiellement des parties non déformées du matériau, car ξ est fini, et la décorrélation est alors plus faible que dans le cas d'un cisaillement homogène. Cela correspond à la situation décrite par l'équation III.2.27.

Des simulations numériques sont ensuite réalisées par J. Crassous afin de tester la validité des équations III.2.27 et III.2.28. Sans rentrer dans les détails, elles consistent à simuler la propagation de photons à l'intérieur de la mousse (marche au hasard) puis à déformer le chemin optique à l'aide du déplacement décrit dans l'équation III.2.18 et à calculer la variation de la longueur de chemin. La fonction de corrélation à un τ fixé, $g_1 = \langle e^{-\Delta\phi} \rangle$, est ensuite calculée et moyennée sur différentes valeurs de t et de nombreux chemins différents (10^5). Différentes valeurs de $\frac{\xi}{l^*}$ ainsi que la limite $\frac{\xi}{l^*} \rightarrow \infty$, correspondant à une déformation affine, sont testées. La figure III.2.24 montre les résultats de ces simulations.

Nous pouvons constater que la déformation affine ($\frac{\xi}{l^*} \rightarrow \infty$) correspond au comportement prévu par l'équation III.2.28. De même, jusqu'à une certaine limite de validité, ceci est observé pour les $\frac{\xi}{l^*}$ grands. Pour des petites valeurs de $\frac{\xi}{l^*}$, $1 - g_1$ varie quadratiquement avec kA_f , ce qui correspond au comportement prévu par l'équation III.2.27. Par conséquent, les équations III.2.27 et III.2.28 et les simulations

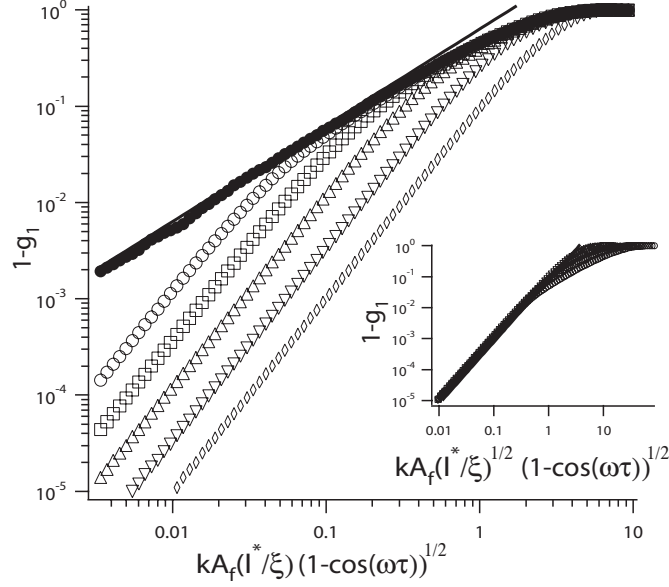


Figure III.2.24 – Résultats de simulations, calculs des valeurs de $1 - g_1$ en fonction de $kA_f \frac{l^*}{\xi} \sqrt{1 - \cos(\omega\tau)}$. Les différents symboles représentent des simulations à $\xi = l^*$ (\diamond), $\xi = 3l^*$ (∇), $\xi = 10l^*$ (\triangle), $\xi = 30l^*$ (\square), $\xi = 100l^*$ (\circ) et $\xi = \infty$ (\bullet) (déformation affine). La ligne représente l'équation III.2.28. En médaillon : les mêmes données, sauf la déformation affine, en fonction de $kA_f \sqrt{\frac{l^*}{\xi}} \sqrt{1 - \cos(\omega\tau)}$. La ligne représente l'équation III.2.27.

numériques sont en accord. Les remarques énoncées sur les équations III.2.27 et III.2.28 permettent de bien comprendre les comportements observés. Pour une déformation homogène dans l'échantillon, la décorrélation varie donc linéairement avec le taux de cisaillement proportionnel à $\frac{A_f}{\xi}$. Quand le cisaillement est localisé quelque part dans l'échantillon, les photons se propagent dans des zones déformées et non déformées. Ainsi, pour un cisaillement qui a lieu près d'une paroi, la décorrélation est plus faible que dans le cas d'une déformation homogène. En effet, les photons pénétrant profondément dans l'échantillon “voient” une zone cisailée et une zone non cisailée, et donc pas une déformation homogène. Ceci nous donne $g_1 \propto A_f^2$.

2.2.4 Discussions et comparaisons

Le modèle théorique montre que suivant la distance ξ sur laquelle la mousse est cisailée, l'amplitude de la modulation du champ électrique dépend différemment de l'amplitude de l'onde acoustique. Pour des faibles ξ , elle dépendra quadratiquement de A_f alors que, pour des ξ grands, elle en dépendra linéairement. Il nous faut à présent comparer ce modèle théorique avec les données que nous avons pu obtenir lors des expériences présentées plus haut. Nous expliciterons les conditions aux limites utilisées pour toute l'élaboration du modèle, conduisant à la présence de la longueur de localisation ξ .

2.2.4.1 Détermination de l'amplitude acoustique dans la mousse

Reprenons à présent les données présentées en figure III.2.18. Nous avons déjà noté que la variation de l'amplitude de la modulation Δg_1 varie quadratiquement avec l'amplitude du déplacement acoustique dans l'air A_a . Le modèle décrit plus haut montre que ce résultat ne peut être que la conséquence de la présence d'une déformation hétérogène, d'un cisaillement localisé au voisinage de la paroi sur une distance $\xi < \lambda_{acc}$.

Il faut bien noter cependant que le paramètre expérimental est le déplacement acoustique A_a dans l'air et non le déplacement acoustique A_f dans la mousse utilisé dans la partie théorique. Ces deux quantités peuvent être reliées en utilisant un modèle sur la transmission du son de l'air à la mousse. Nous considérerons que la transmission est un phénomène linéaire et que, par conséquent, le coefficient de transmission est indépendant de l'amplitude du son. Nous appelons t_f le coefficient de transmission à l'interface air/mousse pour une onde plane sous incidence normale :

$$\begin{aligned} t_f &= \frac{A_f}{A_a} \\ &= \frac{2}{1 + \frac{Z_f}{Z_a}} \end{aligned} \quad (\text{III.2.29})$$

où $\frac{Z_f}{Z_a} = \sqrt{\frac{\rho_f \chi_a}{\rho_a \chi_f}}$ est le rapport des impédances acoustiques dans l'air et dans la mousse, avec ρ la densité et χ la compressibilité. Dans le cas des mousses à raser, le modèle de Wood expliqué dans le sous-chapitre précédent [114] (voir III.2.1) est souvent utilisé [113]. Pour que ce modèle soit valable, la longueur d'onde λ_{acc} doit être très grande devant la taille des bulles D , ce qui est vérifié dans notre cas. Nous pouvons donc écrire pour la mousse conformément à ce modèle :

$$\begin{aligned} \rho_f &= \varepsilon \rho_w + (1 - \varepsilon) \rho_a \simeq \varepsilon \rho_w \\ \chi_f &= \varepsilon \chi_w + (1 - \varepsilon) \chi_a \simeq (1 - \varepsilon) \chi_a \end{aligned} \quad (\text{III.2.30})$$

où l'indice w représente l'eau et ε la fraction liquide. Pour la fraction liquide typique de la mousse à raser, $\varepsilon \approx 10\%$, on obtient $\frac{Z_f}{Z_a} \approx 10$ et donc $t_f \approx 0.2$. Ce coefficient ne prend ni en compte la diffraction de l'onde à l'entrée de la cellule, ni l'atténuation pendant la propagation du son dans la mousse et, le t_f calculé ici sera donc à ce titre la valeur maximale du coefficient de transmission. Nous avons donc $A_f \lesssim 0.2 A_a$.

Vérifions à présent si nous sommes dans les conditions de validité de l'équation III.2.27, c'est-à-dire si $kA_f < 1$. Dans nos expériences, comme nous pouvons le voir sur la figure III.2.18, avec $k = 2\pi/\lambda = 9.93 \times 10^6$, les déplacements acoustiques restent dans la gamme $0.02 < kA_a < 10$ et donc, $0.004 < t_f kA_a < 2$. A_f est censé être plus faible ou du même ordre de grandeur que A_a et peut par conséquent être supposé inférieur ou de l'ordre de l'unité. Les conditions requises pour la validité de l'équation III.2.27 sont donc réunies et nous trouvons en utilisant cette équation :

$$\begin{aligned}\Delta g_1 &= g_1(0) - g_1(\pi/\omega) \\ &= 0.156(kA_f)^2 \frac{l^*}{\xi}\end{aligned}\tag{III.2.31}$$

2.2.4.2 Longueur de cisaillement ξ et condition de non-glissement

Pour l'élaboration du modèle théorique et des simulations numériques, il a fallu supposer l'existence d'une localisation de la déformation près de la paroi, ce qui semble valider les résultats expérimentaux. Une déformation localisée près de la paroi implique que la mousse ne puisse pas se mouvoir au niveau des murs et qu'il y ait donc une condition de non-glissement à la paroi. Les surfaces en verre étant souvent considérées comme étant lisses, ceci peut paraître surprenant. On s'attendrait plutôt à ce que la mousse glisse à la paroi. Cependant, le déplacement induit par des ondes acoustiques n'étant pas quasi-statique, les effets visqueux ne doivent pas être négligés. La combinaison de grandes fréquences et de petits déplacements caractéristiques d'un forçage acoustique induit pour la mousse une condition de non glissement effectif. Nous évaluerons par ailleurs la longueur ξ sur laquelle la mousse proche du mur est cisailée.

Nous supposons que $\xi \ll \lambda_{acc}$. Le forçage uniforme est $F \cos \omega t$ le long de la direction x . Nous avons ainsi un champ de déplacement de la forme $x(z, t)$ (figure III.2.25).

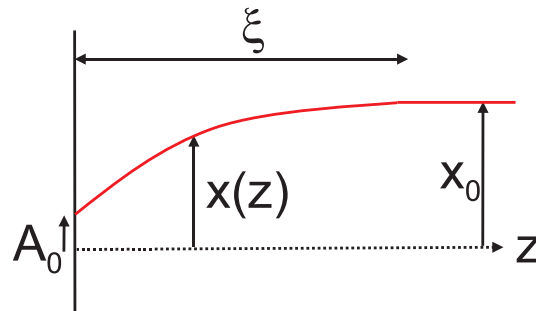


Figure III.2.25 – Représentation schématique du champ de déplacement dans la mousse, avec un déplacement acoustique imposé x_0 et un glissement à la paroi d'amplitude A_0 .

Nous pouvons réaliser un bilan de force sur une tranche de mousse d'épaisseur dz en z et parallèle au mur [134]. Dans notre cas, nous travaillons avec des fréquences élevées et ne pouvons donc pas négliger l'inertie, contrairement à ce qui est souvent fait pour les mousses. Au final, nous avons donc dans notre bilan une contribution inertielle contrebalancée par le forçage acoustique et un gradient de contrainte de cisaillement. On peut donc écrire :

$$\rho_f \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\partial \tau}{\partial z} + F \cos \omega t \quad (\text{III.2.32})$$

Comme nous l'avons montré précédemment, l'ordre de grandeur du déplacement de la mousse est donné par le déplacement acoustique $A_f = t_f A_a$ avec $t_f \approx 0.2$ et le déplacement acoustique dans l'air A_a est donné par l'équation III.2.8. Pour la plus petite fréquence $f = 400$ Hz et la plus grande amplitude $A_{a,dB} = 90$ dB utilisées dans nos expériences, on trouve $A_f \approx 10^{-7}$ m. Ce déplacement acoustique est donc bien plus petit que les tailles caractéristiques de notre problème, à savoir la taille des bulles et la longueur d'onde acoustique. Nous considérons donc ici que la déformation $\gamma = \frac{\partial x}{\partial z}$ demeure très petite. Prenant en compte cette considération, nous pouvons utiliser la relation linéaire entre la déformation et la contrainte de cisaillement habituellement utilisée en rhéologie linéaire : $\tau = G^* \gamma = G^* \partial x / \partial z$, avec G^* le module de cisaillement complexe. En écrivant $x(z, t) = \Re[\underline{x}(z) e^{i\omega t}]$ l'équation III.2.32 devient :

$$\frac{\partial^2 \underline{x}}{\partial z^2} + \frac{\rho_f \omega^2}{G^*} \underline{x} = \frac{F}{G} = \frac{\rho_f \omega^2}{G^*} x_0 \quad (\text{III.2.33})$$

Pour $\xi \ll z \ll \lambda_{acc}$, c'est-à-dire à une distance intermédiaire loin du mur et petite devant la longueur d'onde, le cisaillement disparaît et \underline{x} tend alors vers une constante x_0 correspondant à l'amplitude du déplacement acoustique local (figure III.2.25). En posant $\underline{X} = \underline{x} - x_0$ et avec $\lim_{z/\xi \rightarrow \infty} \underline{X} = 0$, l'équation III.2.33 s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 \underline{X}}{\partial z^2} + \frac{\rho_f \omega^2}{G^*} \underline{X} = 0 \quad (\text{III.2.34})$$

\underline{X} s'écrit donc : $\underline{X} = X_0 e^{\kappa z}$ avec $\kappa^2 = -\rho_f \omega^2 / G$. Il s'ensuit $\kappa = -i\omega e^{-i\Delta/2} \sqrt{\rho_f / |G^*|}$ avec $\Delta = \arctan G'' / G'$. D'où $\kappa = \kappa' + i\kappa''$ avec $\kappa' = -\omega \sqrt{\rho_f / |G^*|} \sin(\Delta/2)$ et $\kappa'' = -\omega \sqrt{\rho_f / |G^*|} \cos(\Delta/2)$ et ainsi, $\underline{X} = X_0 e^{-z/\xi} e^{i\kappa'' z}$. Ainsi, l'extension de la zone de cisaillement ξ peut s'écrire :

$$\xi = -\frac{1}{\kappa'} = \frac{\sqrt{|G^*|}}{\omega \sqrt{\rho_f} \sin(\Delta/2)} \quad (\text{III.2.35})$$

Cette équation permet de lier longueur de cisaillement et module de cisaillement. Les fréquences utilisées ici sont élevées et aucune mesure directe de ce module n'a été effectuée dans ces conditions pour les mousses. Un modèle a cependant été proposé pour les hautes fréquences [106], $G^* = G_0(1 + \sqrt{i\omega/\omega_c})$ qui s'applique

bien à la mousse à raser de type Gillette. Dans ce cas, $G_0 = 2 \times 10^2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ et la fréquence caractéristique $\omega_c = 2 \times 10^2 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ [105], pour des fréquences supérieures à $5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et jusqu'à quelques $10^2 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le cas de nos expériences, nous avons $\omega \gg \omega_c$ et l'expression peut alors être simplifiée : $G^* \simeq G_0 \sqrt{i\omega/\omega_c}$. Par conséquent, $|G^*| \simeq G_0 \sqrt{\omega/\omega_c}$ et $\Delta \simeq \pi/4$, et donc :

$$\xi \simeq \frac{\sqrt{G_0}}{\omega_c^{1/4} \omega^{3/4} \sqrt{\rho_f} \sin(\pi/8)} \quad (\text{III.2.36})$$

Cela signifie que l'extension de la zone cisailée proche du mur varie avec la fréquence de l'onde acoustique, en $\omega^{-3/4}$. A titre d'exemple, le calcul de ξ donne 2.8, 1.4, 0.1 et 0.2 mm pour les différentes fréquences utilisées dans nos expériences, à savoir $f = 0.4, 1, 4$ et 10 kHz respectivement. Le cisaillement de la mousse s'effectue donc sur environ une dizaine de couches de bulles. Les longueurs d'onde acoustiques correspondant aux fréquences utilisées $\lambda_{acc} = c/f$, avec $c \approx 50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, sont 12.5, 5, 1.25 et 0.5 cm, c'est-à-dire d'un ou deux ordres de grandeurs plus élevés que ξ , ce qui justifie la principale approximation de cette partie, $\lambda_{acc} \gg \xi$.

A présent qu'une expression de ξ dépendant de la fréquence a été déterminée, il nous faut quantifier l'importance du glissement à la paroi, ce qui nous permettra d'obtenir une solution complète. Pour cela, appliquons les conditions aux limites à la paroi. Nous obtenons un deuxième bilan de forces prenant en compte l'inertie des bords de Plateau en contact avec le mur, la friction bulle/mur, et la contrainte de cisaillement en volume notée $\tau_{(z=0)}$, force motrice tendant à entraîner les bords de Plateau proches du mur, avec $\tau_{(z=0)} = G^* \gamma_{(z=0)}$. Tout ceci s'écrit donc :

$$\mu_{PB} \frac{\partial v}{\partial t} + \tau_W = \tau_{(z=0)} \quad (\text{III.2.37})$$

avec μ_{PB} la masse par unité de surface d'un bord de Plateau proche du mur, $v = (\partial x / \partial t)_{z=0,t}$ la vitesse de glissement, et τ_W la friction au mur. La masse par unité de longueur d'un bord de Plateau proche du mur est de l'ordre de $\rho_w R_{PB}^2$ avec $R_{PB} \approx D\sqrt{\varepsilon}$ son rayon typique et $\rho_w = \rho_f / \varepsilon$. De plus la longueur d'un bord de Plateau du mur par unité de surface est de l'ordre de $1/D$. Ce qui donne au final : $\mu_{PB} \approx \rho_f D$.

Trouvons à présent une expression de la force de friction visqueuse à la paroi τ_W . Celle-ci doit tenir compte des propriétés physico-chimiques des interfaces composant la mousse Gillette, de leur mobilité. Nous sommes plutôt ici en présence d'interfaces "rigides", et d'après [135] le cisaillement au mur s'écrit alors : $\tau_W = \alpha \sigma \sqrt{Ca} / D$, α étant un facteur numérique dépendant uniquement de la fraction liquide (pour $\varepsilon \approx 10\%$, $\alpha \approx 2$ d'après l'équation(13b) de la référence [135]). Ca est le nombre capillaire défini par $Ca = \eta v / \sigma$, avec $\eta \approx 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ la viscosité du liquide et

$\sigma \approx 30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ la tension de surface. Au final, on a donc $\tau_W = \alpha\sqrt{\sigma\eta v}/D$.

Le bilan de force au mur s'écrit finalement :

$$\rho_f D \frac{\partial v}{\partial t} + \alpha \frac{\sqrt{\sigma\eta v}}{D} = G^* \gamma_{(z=0)} \quad (\text{III.2.38})$$

En considérant que la vitesse de glissement à la paroi v est de l'ordre de ωA_0 , avec $A_0 = x_0 + X_0$ l'amplitude du glissement représentée sur le schéma de la figure III.2.25 et $G^* \gamma_{(z=0)} = G^* (\partial x / \partial z)_{z=0} \approx |G^*| X_0 / \xi$, nous obtenons :

$$-\rho_f D \omega^2 A_0 + \alpha \frac{\sqrt{\sigma\eta\omega A_0}}{D} = \frac{|G^*|(A_0 - x_0)}{\xi} \quad (\text{III.2.39})$$

L'expression devient après un calcul non développé ici :

$$(1 + \delta)A_0^2 - 2[(1 + \delta)x_0 + x_1]A_0 + x_0^2 = 0 \quad (\text{III.2.40})$$

où le paramètre $\delta = \rho_f D \omega^2 \xi / |G^*| = D / [\xi \sin^2(\pi/8)]$ (voir équation III.2.35) compare l'importance de l'inertie du bord de Plateau proche du mur par rapport à la contrainte de cisaillement en volume dans le bilan des forces. Dans notre cas, $D \approx 10^{-4} \text{ m}$ et $\xi \approx 1 \text{ mm}$ donc $\delta \approx 1$. Quant à la longueur x_1 , elle s'écrit : $x_1 = \alpha^2 \eta \sigma \omega \xi^2 / D^2 |G^*|^2 \simeq \alpha^2 \eta \sigma \omega_c \xi^2 / D^2 G_0^2$. En prenant $\xi \approx 1 \text{ mm}$, on obtient $x_1 \approx 6 \times 10^{-5} \text{ m}$. La valeur de x_0 correspond au déplacement acoustique dans la mousse : $x_0 \approx A_f \leq 10^{-7} \text{ m}$. De là, la solution de l'équation III.2.40 est :

$$A_0 \simeq \frac{x_0^2}{2x_1} << x_0 \quad (\text{III.2.41})$$

L'amplitude du glissement est donc, avec ces valeurs, négligeable par rapport au déplacement acoustique A_f . L'hypothèse de non-glissement est donc bien réaliste à haute fréquence.

Nous pouvons remarquer par ailleurs que A_0 dépend également de ξ et donc de la fréquence de l'onde acoustique. Pour des hautes fréquences, ξ et A_0 sont faibles, il n'y a donc pas de glissement et le cisaillement est limité à quelques diamètres de bulle. Lorsque la fréquence diminue, ξ augmente et la mousse commence à glisser sur la paroi. Pour des basses fréquences, celles couramment utilisées en rhéologie, le déplacement est alors homogène dans tout l'échantillon, il n'y a pas d'accrochage à la paroi. En d'autres termes, lorsque les fréquences sont élevées, les bulles (et bords de Plateau) proches de la paroi n'ont pas le temps de suivre le mouvement imposé par l'onde acoustique. Bien entendu, cette description est valable pour des petites déformations caractéristiques d'une onde acoustique. La figure III.2.26 présente une représentation simplifiée de la dépendance de ξ et A_0 avec la fréquence.

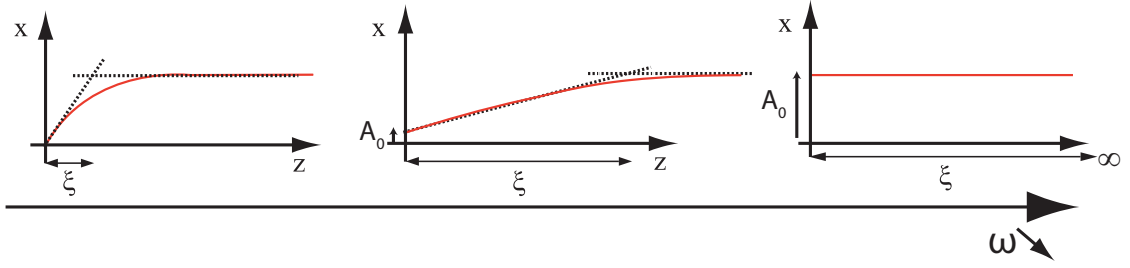


Figure III.2.26 – Représentation schématique de l'évolution de ξ et de A_0 avec la fréquence. Aux hautes fréquences (à gauche), il n'y a pas de glissement et l'extension de la zone de cisaillement est faible. Celle-ci augmente lorsque la fréquence diminue et un glissement à la paroi apparaît.

Ainsi, la localisation près de la paroi est particulière au type d'expériences réalisées. En effet, le non glissement et l'importance de l'inertie sont fortement liés à la combinaison des hautes fréquences et des petits déplacements, spécifique aux ondes acoustiques, mais non pertinente en rhéologie de cisaillement classique où l'on considère des basses fréquences ($f < 100$ Hz).

2.2.4.3 Comparaison quantitative entre les résultats théoriques et expérimentaux

Après avoir vérifié que les conditions du modèle théorique (équation III.2.27) pouvaient être applicables dans notre cas, nous avons précédemment déterminé une expression de Δg_1 en fonction de ξ et de A_f (équation III.2.31). Le modèle du paragraphe ci-dessus nous a par ailleurs permis de prouver que ξ était bien inférieure à la longueur d'onde acoustique, de l'ordre de quelques diamètres de bulle, et de connaître sa valeur théorique en fonction de la fréquence de l'onde acoustique. Nous pouvons à présent comparer les données expérimentales et les données obtenues à l'aide du modèle théorique.

A partir des données expérimentales (figure III.2.18) nous pouvons mesurer le rapport $S = \Delta g_1 / (kA_a)^2$. L'équation III.2.31 nous donne :

$$\frac{A_f}{A_a} \sqrt{\frac{l^*}{\xi}} \simeq 2.5\sqrt{S} = \beta \approx \xi^{-1/2} \quad (\text{III.2.42})$$

La table 2.1 regroupe les différentes valeurs de β qui ont pu être mesurées pour les différentes fréquences.

Pour $\xi \lesssim 10D$, $l^* \approx 2.9D$ et $A_f/A_a = t_f = 0.2$, nous avons : $\beta \lesssim 0.34$. Le calcul théorique est donc raisonnablement en accord avec les données obtenues expérimentalement (table 2.1). De plus, cela confirme ce qui a été énoncé plus tôt, à savoir que ξ décroît lorsque la fréquence augmente. Ce comportement n'est cependant pas tout à fait respecté pour la plus haute fréquence (10 kHz). Il faut

Fréquence f (kHz)	β
0.4	0.071
1	0.13
4	0.83
10	0.61

Table 2.1

en effet garder à l'esprit que la description de la propagation de l'onde, de la transmission à travers la mousse a donné lieu à des approximations ne décrivant pas forcément entièrement tous les phénomènes pouvant apparaître dans le problème. En particulier, la diffraction de l'onde acoustique n'a pas été prise en compte, alors qu'elle pourrait être importante aux basses fréquences.

2.2.5 Conclusions

Nous avons montré dans un premier temps qu'il était possible de détecter par une technique de diffusion multiple de la lumière un déplacement, dû à une onde acoustique, à l'échelle microscopique à l'intérieur de la mousse. La détection d'un mouvement lié à du son par de la lumière est un résultat très intéressant en soi. Nous avons pu comprendre comment un signal acoustique externe pouvait induire un déplacement des bulles dans la mousse. Les données expérimentales, les simulations et l'analyse théorique se sont complétées afin d'obtenir une description précise des phénomènes mis en jeu et du profil de déformation. L'origine de la modulation de la fonction de corrélation, son amplitude et sa variation non linéaire avec l'amplitude de l'onde acoustique ont pu être comprises. Toutes les observations et les analyses théoriques ont par ailleurs montré l'existence d'un profil de cisaillement dans une zone proche des parois confinant la mousse. Ce cisaillement induit par une onde acoustique, qui rappelons-le est une onde de compression-dilatation, n'est pas trivial et peut être expliqué par la friction bulle/mur et surtout l'importance de l'inertie dans la gamme de fréquences étudiées (hautes fréquences). L'accord quantitatif entre les mesures expérimentales et la théorie a permis d'obtenir une description plus précise du profil de déformation : un déplacement de l'ordre de 10^{-7} m s'étendant sur une distance mesurant quelques diamètres de bulle, donnant ainsi une déformation de l'ordre de 10^{-4} , habituellement difficilement réalisable.

L'analyse théorique avec les équations III.2.27 et III.2.28 a montré que la dépendance de la modulation avec l'amplitude du déplacement A_a est liée au profil de déformation à l'intérieur de la mousse : la variation est linéaire si la déformation est homogène, et quadratique s'il existe une zone déformée et une

zone non déformée. Cette technique pourrait donc s'avérer intéressante pour tester l'homogénéité spatiale d'une déformation dans un échantillon.

Toute cette étude montre par ailleurs l'intérêt de la DWS pour l'étude des propriétés acoustiques des mousses (atténuation et vitesse du son) car il permet d'accéder aux comportements à l'échelle de la bulle. L'ensemble de ce qui a été développé dans ce chapitre pourrait ainsi nous permettre de trouver une autre méthode que celle utilisée dans la première partie pour mesurer l'atténuation d'une onde acoustique dans une mousse en fonction de l'épaisseur. L'utilisation d'une onde sonore pour produire une déformation est également extrêmement intéressante car elle permet de créer des cisaillements contrôlés à l'intérieur de la mousse dans des gammes d'amplitude et de fréquence pour le moins difficiles à atteindre par des techniques classiques. Ainsi, nous pourrions envisager d'utiliser ce type d'expérience pour l'étude de la rhéologie des mousses à très haute fréquence (plus de 10 kHz) et très faible déformation (10^{-4}). Il serait intéressant de pouvoir compléter cette étude en effectuant des mesures de diffusion multiple de la lumière résolue spatialement afin d'obtenir une "carte" précise des déformations acoustiques ayant lieu dans la mousse [60, 136, 137], et de pouvoir ainsi mettre en évidence la localisation de la déformation à la paroi.

Il faut également attirer l'attention sur le fait que les modulations de la fonction de corrélation ont été observées très facilement dès qu'une onde sonore était appliquée, et ceci sans précaution expérimentale particulière. Un signal acoustique quel qu'il soit peut donc apporter une perturbation gênante sur les courbes de corrélation dans d'autres types d'études sur les mousses. Une expérience de DWS doit donc être faite dans le silence et sans perturbation mécanique extérieure (vibrations), de crainte de ne pas obtenir de mesures propres.

Conclusion

Cette thèse avait pour objectif d’apporter des réponses concernant le couplage entre les différentes échelles d’organisation de la mousse, ainsi que de comprendre s’il était possible d’effectuer des modifications à l’échelle microscopique *in situ* observables dans les propriétés macroscopiques de la mousse, et dans quelles conditions. L’approche s’est voulue très expérimentale et s’est basée sur des études à toutes les échelles qui nous étaient accessibles. L’importance de la physico-chimie des systèmes a été mise en évidence, et nous avons par ailleurs apporté de nouvelles approches concernant des problématiques souvent rencontrées en physique des mousses, à savoir la rhéologie et l’acoustique de ce type de matériau.

Nous avons donc réalisé des mousses dopées à la laponite, dont le vieillissement présente un aspect inhabituel dû aux couplages entre les différents mécanismes intrinsèques à la mousse et les propriétés du liquide interstitiel. Le drainage peut être contrôlé finement en jouant sur les paramètres de l’expérience, et il nous a été possible de le bloquer totalement, nous permettant ainsi de n’observer que le mûrissement de la mousse. Dans le but de fabriquer des mousses réagissant à des stimuli extérieurs, nous avons étudié les propriétés interfaciales de deux molécules, le Poly(N-isopropylacrylamide) (polymère thermosensible) et des molécules de la famille des AzoTAB (tensioactifs photosensibles). Pour chacun de ces produits, les effets du stimulus extérieur (température ou lumière) sont très marqués à l’échelle de l’interface, ce qui nous a permis dans le cas des tensioactifs photosensibles de participer à l’étude du mouvement d’une goutte d’huile posée sur un bain d’AzoTAB induit par un gradient de tension de surface (effet chromocapillaire). Cependant la réalisation de mousses nécessite des précautions particulières. La moussabilité de nombreuses solutions testées s’est avérée insuffisante pour leur étude. L’ajout de tensioactifs classiques en complément afin d’améliorer les propriétés moussantes n’a eu pour effet que d’atténuer très fortement la sensibilité à un stimulus extérieur. Les résultats observés sont cependant prometteurs et permettent d’imaginer des pistes pour de futures études. Il serait particulièrement intéressant à l’avenir de travailler finement sur la formulation de nos solutions moussantes afin de pouvoir créer plus systématiquement des mousses réagissant à une modification de température ou de longueur d’onde, et d’étudier leurs propriétés ainsi que leur réactivité. Au final,

ce travail de recherche a porté ses fruits car il nous a permis non seulement de mettre en évidence le caractère complexe du couplage entre les différentes échelles d'organisation et de réaliser des interfaces et des mousses sortant de l'ordinaire, mais également de dégager des problématiques intéressantes pour l'avenir.

Dans le même esprit, nous avons travaillé sur de nouvelles techniques de mesures en rhéologie et en acoustique. Nous avons ainsi testé un protocole de rhéologie oscillatoire (à taux de cisaillement constant) et montré comment son utilisation pouvait permettre la mise en évidence du mécanisme de transition solide-liquide ayant lieu à basse fréquence, ainsi que la similitude dudit mécanisme avec celui se produisant à grande amplitude. Il a été montré que la transition solide-liquide est contrôlée par un nombre de Deborah. Un autre sujet très vaste et représentant un important enjeu concerne la propagation d'ondes acoustiques dans les mousses. Nos études se sont orientées sur deux aspects : un aspect macroscopique en étudiant l'atténuation et la vitesse du son après la traversée d'une mousse, et un aspect microscopique en étudiant, à l'aide de la technique de diffusion multiple de la lumière (DWS), la déformation à l'échelle de la bulle induite par le signal acoustique. La mesure de l'atténuation a, de manière surprenante, mis en évidence une similitude entre l'acoustique d'une mousse et celle d'une bulle unique dans un liquide (bulle de Minnaert). Ce résultat étonnant reste à étudier pleinement afin de comprendre les mécanismes sous-jacents à l'origine d'un tel phénomène. Le deuxième aspect du travail réalisé sur l'acoustique des mousses a permis de définir le profil de déformation localisée à la paroi induit par une onde acoustique se propageant dans une mousse. La détection d'un déplacement acoustique à l'aide d'une technique de diffusion de la lumière est particulièrement intéressante et pourrait permettre de réaliser une sorte de rhéomètre "acoustique" travaillant dans des gammes de fréquences élevées avec une faible extension spatiale. Cette méthode pourrait par ailleurs servir à mesurer des atténuations afin de compléter de manière appréciable le premier aspect de cette étude sur l'acoustique des mousses. Il serait également intéressant de compléter ces études acoustiques afin de progresser dans notre compréhension des mécanismes microscopiques à l'origine des résultats obtenus d'un point de vue macroscopique.

Annexe

Expériences en microgravité

Ce chapitre relate des expériences réalisées en situation de microgravité dans le cadre d'un projet d'un réseau européen. Le choix de le placer en annexe provient du fait que nous n'avons joué qu'un rôle mineur, ce projet étant coordonné et les expériences conçues par l'équipe de N. Vandewalle et H. Caps au GRASP à Liège.

La création de mousses inhabituelles peut se faire autrement qu'en changeant leurs propriétés physiques et chimiques, en modifiant par exemple l'environnement extérieur. Cela peut consister à se placer dans une situation de gravité nulle. Dans ce cas, la fraction liquide demeure constante car il n'y a pas de drainage. Ce type d'expériences pourrait peut-être nous permettre de réaliser des mousses plus stables et d'observer des mousses qui habituellement, sur Terre, ne perdurent qu'une fraction de seconde. Des expériences en situation de microgravité pourraient par ailleurs nous permettre de comprendre les mécanismes conduisant à l'effondrement d'une mousse sans écoulement dû à la gravité, c'est-à-dire à fraction liquide constante.

Comme nous l'avons vu dans la première partie de cette thèse, sur Terre plusieurs phénomènes contribuent au vieillissement et finalement à la disparition d'une mousse. Le drainage et le mûrissement sont des phénomènes fortement couplés, particulièrement difficiles à séparer. La coalescence de la mousse, conduisant à son effondrement, intervient lorsque les films deviennent fragiles, notamment pour des mousses très sèches (effet du drainage), lorsque la concentration en tensioactifs n'est pas suffisante, ou encore lorsqu'il n'y a pas assez de forces répulsives entre les interfaces. La coalescence n'est pas facile à étudier sur Terre, surtout dans le cas de mousses humides à cause du drainage. Supprimer le drainage permettrait donc d'étudier des mousses conservant la même fraction liquide au cours du temps de l'expérience et donc ainsi d'étudier des mousses humides. Il deviendrait alors possible d'observer des mousses non-visibles habituellement sur Terre du fait de leur fragilité et d'étudier comment elles se cassent par elles-mêmes. Sur Terre, nous ne pouvons de manière rigoureuse étudier une mousse classique en supprimant le drainage, afin de n'étudier que la rupture des mousses. Le meilleur moyen d'observer un mécanisme physique en supprimant les effets liés à la gravité consisterait à supprimer celle-ci, en se plaçant en condition de micropesanteur. Plusieurs techniques sont possibles

pour atteindre ce but : fusée-sonde, vols paraboliques, ou encore la station spatiale internationale.

Depuis dix ans, un réseau européen étudie la physique des mousses en microgravité. Le projet comprend plusieurs axes : rhéologie des mousses, imbibition, stabilité (mûrissement et effondrement à différentes fractions liquides constantes). Il se fait dans le cadre d'une collaboration internationale entre l'ESA, la NASA, et des physiciens des mousses de plusieurs pays : France (D. Langevin, M. Adler, A. Saint-Jalmes, R. Höhler), Belgique (N. Vandewalle et H. Caps), Irlande (D. Weaire), Etats-Unis (D. Durian). Le but final est de réaliser un montage expérimental utilisable dans la Station Spatiale Internationale et comprenant des dispositifs permettant de répondre aux trois problématiques du projet (imbibition, rhéologie et stabilité). Les deux premières thématiques ont déjà fait l'objet de plusieurs études en situation de microgravité [52, 138, 139, 140, 141]. Les expériences réalisées au cours de cette thèse entrent dans le cadre de ce projet global et concernent plus particulièrement l'étude de l'effondrement de mousses. Il s'agira ici de tester des montages expérimentaux pour l'étude de la moussabilité de solutions ne moussant pas bien sur Terre, et de la stabilité des mousses ainsi créées.

Dans ce chapitre nous présenterons les expériences réalisées lors de trois campagnes de vols paraboliques : 46ème campagne de l'ESA (décembre 2007), campagne du CNES (février 2008) et 47ème campagne de l'ESA (mars 2008). Ces différentes campagnes ont permis par la suite de monter une expérience qui a été envoyée dans la Station Spatiale Internationale (ISS) entre juillet et décembre 2009. A Rennes, notre tâche a consisté à préparer les solutions à tester, à participer à la préparation du bâti conçu à Liège puis aux expériences durant les vols paraboliques.

1 Principe des vols paraboliques - A300 ZERO-G

Les vols paraboliques sont effectués avec un ancien avion commercial, un Airbus de type A300 B2 (figure III.2.27), reconverti pour accueillir des expériences scientifiques. Tous les sièges de la partie centrale de l'appareil ont été retirés pour laisser place à une cabine totalement matelassée. A l'avant et à l'arrière de l'appareil, les sièges permettent aux expérimentateurs de s'asseoir lors des phases de décollage et atterrissage. Tous les appareils servant aux expériences sont fixés solidement au sol, et les parties saillantes soigneusement recouvertes de mousse pour éviter d'éventuelles blessures. Le nombre maximal d'expériences à bord est fixé à quinze et le nombre de passagers à quarante. La société Novespace basée à l'aéroport de Bordeaux-Mérignac, filiale du CNES et propriétaire de l'A300 ZERO-G, organise des

campagnes de vols paraboliques pour l'ESA, le CNES ou encore des sociétés privées.



Figure III.2.27 – Airbus A300 ZERO-G

Quatre personnes sont nécessaires pour piloter l'appareil : deux pilotes d'essai en vol et deux ingénieurs. L'un des pilotes contrôle l'inclinaison de l'avion et l'autre son assiette. L'un des ingénieurs s'occupe du contrôle du régime des moteurs et l'autre assure la surveillance générale des paramètres vitaux de l'avion. Lors d'une campagne de trois jours, l'A300 ZERO-G réalise en tout quatre-vingt-dix paraboles. La figure III.2.28 présente l'allure générale de l'une d'entre elle.

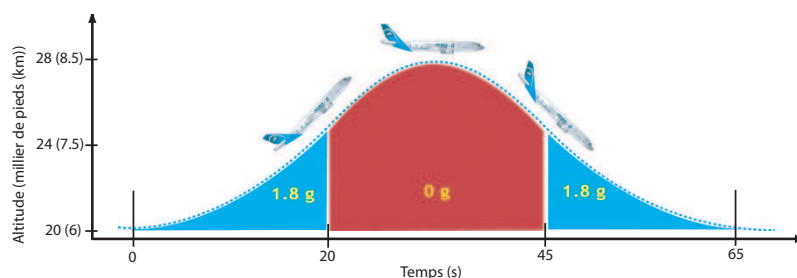


Figure III.2.28 – Profil d'une parabole (inspiré d'une figure du site internet de Novespace)

Lorsque l'altitude d'environ 20000 pieds est atteinte, l'avion est alors poussé à sa vitesse maximale ($830 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$). Le pilote le cabre alors jusqu'à un angle proche de 45° . Nous sommes dans la phase d'hyperpesanteur (1.8 g). Au moment où l'appareil a une inclinaison de 47° précisément, le pilote pousse le manche de manière à annuler la portance tandis que l'ingénieur réduit la poussée des moteurs afin d'équilibrer la traînée. L'avion n'est alors soumis qu'à son poids et est donc en chute libre. Nous entrons alors dans la phase de micropesanteur (10^{-2} g), qui dure vingt secondes. Lorsque l'appareil revient à une altitude de 24000 pieds en descente, il est redressé de manière à revenir à un vol en palier stabilisé. Cette étape est également une phase d'hyperpesanteur (1.8 g) et dure vingt secondes. Une fois cette manoeuvre effectuée, la gravité est alors normale, une pause d'une minute sert à se préparer à une nouvelle parabole. Entre chaque série de cinq, une pause plus longue est prévue

(cinq minutes), servant à des changements d'échantillons par exemple.

2 Dispositifs expérimentaux, systèmes étudiés et protocoles

Ces expériences dans des conditions quelque peu extrêmes nécessitent une longue préparation, les consignes de sécurité étant particulièrement sévères afin de limiter au maximum les incidents. Chaque appareillage fait l'objet d'un suivi particulier par les ingénieurs de Novespace. Le volume, le poids sont contrôlés ainsi que l'installation électrique ou encore la fixation des différents appareils utilisés (ordinateurs, boîtiers...). Dans notre cas, l'attention s'est tout particulièrement portée sur l'étanchéité de nos dispositifs.

Le bâti (figure III.2.29) ainsi que tous les tests préliminaires sur l'étanchéité notamment ont été totalement réalisés au laboratoire GRASP de l'Université de Liège, par l'équipe d'H. Caps et N. Vandewalle, avec la participation régulière des autres acteurs du projet (Rennes, Orsay, Marne-la-Vallée).

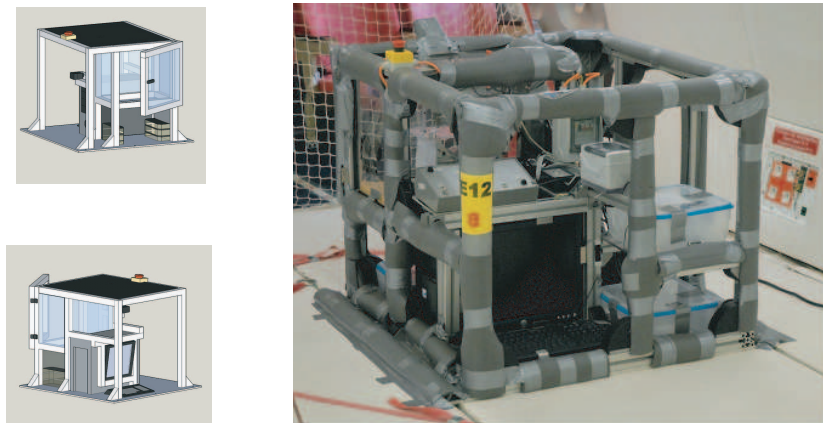


Figure III.2.29 – Bâti utilisé pour l'ensemble des campagnes de vols paraboliques. À gauche, schémas d'étude ; à droite, photo du bâti définitif monté dans l'avion. L'intérieur de la boîte à gants est tapissé d'éponges absorbantes et est étanche.

Le but de nos expériences a consisté à tester par plusieurs techniques la moussabilité de solutions donnant des mousses très instables sur Terre et d'observer

leur destruction. L'objectif de ces études est de trouver le meilleur montage et le plus compact, éventuellement automatisé, pouvant être envoyé dans la Station Spatiale Internationale. Nous souhaitions faire des petits volumes de mousse et tester le plus d'échantillons possibles pendant les différentes campagnes. Deux montages ont initialement été prévus : un système de pistons et des "whippers", battant la solution rapidement afin de former de la mousse. Tous les dispositifs sont placés dans la "boîte à gants", face à une caméra qu'un ordinateur contrôle. Un boîtier de contrôle est prévu pour chacun d'entre eux et permet de démarrer la fabrication de mousse à l'instant souhaité. Après la campagne de février 2008, un troisième dispositif a été mis en place par l'équipe de l'université de Marne-la-Vallée.

2.1 "Pistons"

Le but est ici de produire de la mousse en faisant passer à travers un trou du liquide et du gaz. Le dispositif comporte quatre "doubles seringues" fixées sur un montant. Dans notre cas, les pistons des seringues sont fixes et la plaque percée de trous, sur laquelle on aura fixé les cylindres des "seringues", est mobile. Un moteur relié à une vis sans fin permet le mouvement de la plaque et des cylindres et ainsi le déplacement du trou dans un sens ou dans l'autre. Quatre contacts fin de course disposés sur les côtés du dispositif permettent l'arrêt du moteur avant que les cylindres ne touchent les montants. Des joints toriques fixés sur les pistons assurent l'étanchéité de nos "doubles seringues". La figure III.2.30 présente un schéma très simplifié de ce système (un seul piston), ainsi qu'une photographie du dispositif. A l'arrière du dispositif, nous éclairons avec de la lumière blanche, de manière à avoir la meilleure image possible à la caméra. Un écran diffuseur est éventuellement placé pour améliorer la qualité de l'image.

Ce dispositif expérimental dans cette configuration verticale ne peut entraîner correctement le liquide qu'en situation de microgravité.

Au cours d'une parabole, le trou peut faire au maximum trois ou quatre passages. Le mouvement de la plaque est déclenché juste avant le passage à 0 g, et est poursuivi pendant 5 à 10 s au cours de cette phase. Commence ensuite l'étape la plus intéressante, dans laquelle la mousse évolue naturellement pendant tout le reste de la phase de micropesanteur. Elle est détruite dans la très large majorité des cas après le passage à la phase d'hyperpesanteur, ce qui montre que la mousse observée n'existe qu'en microgravité.

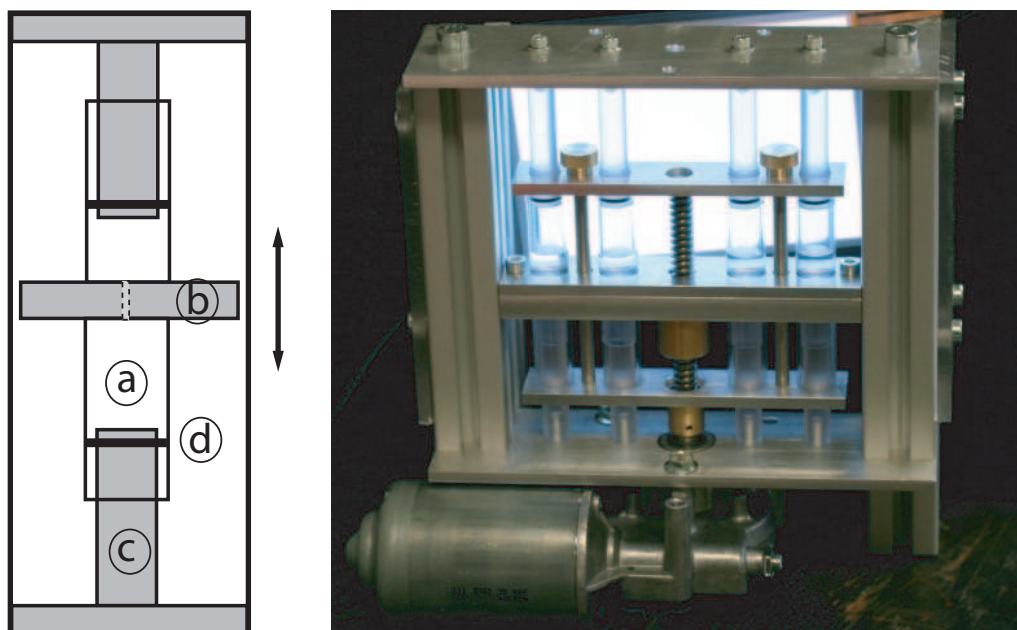


Figure III.2.30 – Schéma simplifié et photographie du système de pistons. Chaque cylindre fait 1 cm de diamètre et 4 cm de hauteur. Chaque piston comprend deux cylindres (a) fixés sur une plaque trouée (b) et à deux cylindres pleins (c) servant à pousser le liquide et l’air à travers le trou. Deux joints toriques (d) fixés sur les cylindres pleins assurent l’étanchéité.

2.2 “Whippers”

Le deuxième dispositif utilisé est un système d’agitateurs, appelés “whippers”. Le principe est relativement simple : un petit moteur électromagnétique alimenté en 12 V (continu) est relié à un disque d’1 cm de diamètre et 1 mm d’épaisseur percé de trous d’1 mm de diamètre qui se déplace de haut en bas dans une petite cuve cylindrique (diamètre et hauteur 1 cm) contenant un volume de solution de tensioactif (figure III.2.31). La fréquence des oscillations est de l’ordre de 1 à 10 Hz.

Le même type d’écran diffuseur que pour les pistons assure la bonne qualité de l’image. La mise en marche du moteur est effectuée suivant le même protocole que pour les pistons, c’est-à-dire un démarrage quelques secondes avant le passage en micropesanteur et un arrêt 5 à 10 s après le début de cette phase.

2.3 “Grille oscillante”

Le principe de ce dispositif, réalisé à Marne-la-Vallée, est le même que dans le cas des whippers et consiste à agiter rapidement un liquide afin d’y incorporer de l’air pour former une mousse. Il est constitué d’une seringue de 50 mL, dans laquelle une grille métallique entourée d’un joint caoutchouc est introduite et fixée à une corde

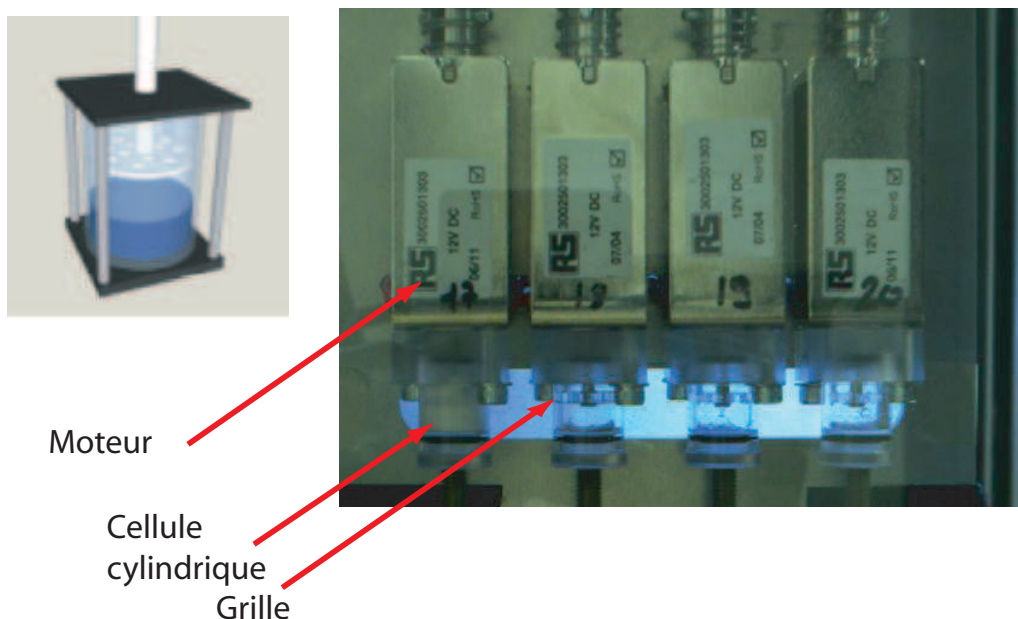


Figure III.2.31 – Schéma et photographie du système whipper.

de piano dépassant par le trou servant habituellement à fixer une aiguille. La tige semi-rigide est ensuite attachée à une roue fixée à l'arbre d'un moteur de perceuse. La roue sert à désaxer la corde par rapport à l'axe central de l'arbre du moteur et par conséquent à imprimer un mouvement rapide d'aller-retour de la grille à l'intérieur de la seringue. Une caméra fixée sur le côté permet de visualiser le contenu de la seringue. La figure III.2.32 présente un schéma et une photographie du dispositif.

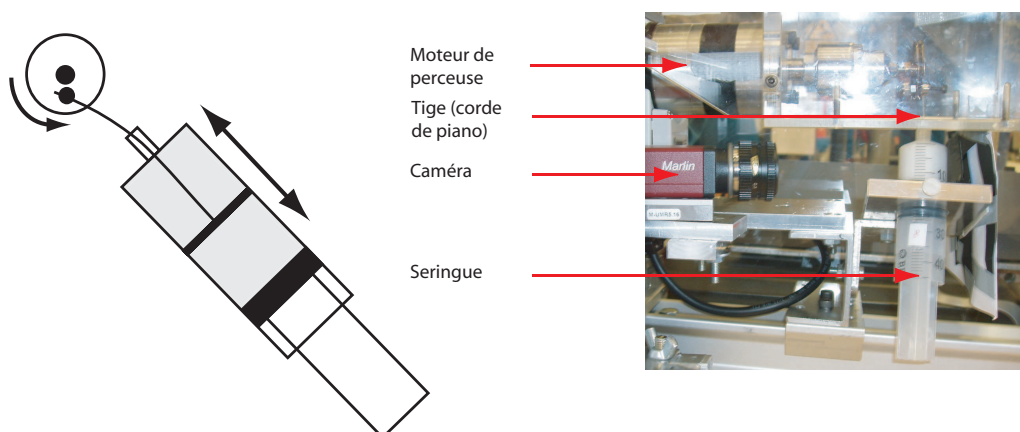


Figure III.2.32 – Schéma et photographie de la grille oscillante.

2.4 Echantillons et protocole

De nombreuses solutions ont été testées au cours des trois campagnes de vols paraboliques à l'aide des trois systèmes présentés ci-dessus. Le tableau 2.2 montre une liste des différents produits testés.

Tensioactifs	Protéines	Autre
SDS	Lysozyme	eau
Tween 20	Caséine	eau + éthanol
TTAB	β lactoglobuline A	carbopol
CTAB	β lactoglobuline B	huile silicone (\neq viscosités)
DTAB	β lactoglobuline isolats	rhodorsyl (anti-mousse) + SDS
		eau + glycerol
		Carboxymethylcellulose + TTAB
		Carboxymethylcellulose + DTAB
		Particules de silice
		(\neq tailles, \neq angles de contact)

Table 2.2

Le but étant d'observer des mousses n'existant pas sur Terre, nous avons, dans le cas des tensioactifs, étudié des concentrations bien en-dessous de la concentration micellaire critique ou de celles couramment utilisées pour étudier la mousse au laboratoire. Nous avons fait varier la concentration des tensioactifs de la CMC/500 à 2CMC. Pour les autres produits, nous nous sommes basés sur les concentrations couramment utilisées et avons fait quelques tests préalables sur Terre pour choisir au mieux celles qui nous paraissaient les plus intéressantes. Pour chacune des concentrations, nous avons fait varier la fraction de liquide contenue dans les cellules de 10 % à 40 %. Cela correspond à la quantité de liquide mise au départ dans les cellules. En tout, environ deux cent échantillons ont été testés. Avant chaque campagne, les différents laboratoires participant au projet ont préparé les solutions. A l'IPR, nous nous sommes chargés des différentes solutions de tensioactifs et de protéines en collaboration avec l'INRA de Rennes. Disposant d'un petit laboratoire dans les locaux de Novespace durant les différentes campagnes, nous avons pu réaliser les derniers ajustements et éventuelles dilutions sur place.

Avant chaque journée de vol, les différents dispositifs sont démontés et lavés. La quantité de solution choisie en fonction de la fraction liquide souhaitée est ensuite placée dans les différentes cellules. Juste avant le départ de l'avion, les dispositifs sont installés dans l'avion dans des boîtes hermétiques situées sous le bâti. Le premier système testé est installé et vissé directement dans la boîte à gants. Toutes les cinq paraboles, une pause de quelques minutes nous permet de changer de système à étudier. Nous pouvons effectuer simultanément des expériences avec les pistons ou whippers et la grille oscillante.

Généralement la fabrication de mousse et l'enregistrement des images sont déclenchés quelques secondes avant la phase de micropesanteur. Les moteurs sont

ensuite stoppés quelques secondes après le début de la micropesanteur et l'évolution de la mousse ou des bulles formées se fait pendant le temps restant. La prise d'image est arrêtée pendant la seconde phase d'hyperpesanteur.

3 Observations

Les différentes techniques de moussage et cellules testées ont présenté chacune des avantages et des inconvénients que nous expliciterons ici. Les pistons et les whippers ont l'avantage d'être montés par quatre, ce qui permet de tester en parallèle de nombreux produits. Dans le cas des pistons, la taille des cellules est idéale car elle permet une bonne visualisation de la mousse formée. La fréquence de passage des deux fluides à travers la constriction s'est cependant avérée trop faible. Trop peu de liquide est alors entraîné et peu ou pas de mousse est produite. L'origine de ce problème provient de la méthode utilisée pour rendre étanche le système : le frottement au niveau des joints toriques est très important et empêche tout mouvement rapide de l'ensemble du dispositif. Dans le cas des whippers, les cellules sont trop petites pour pouvoir observer correctement la mousse formée. La taille de la mèche reliant la grille au moteur n'a pas permis d'avoir une cellule plus grande. Il s'avère par ailleurs que sous microgravité, le système de moteur électromagnétique fonctionne mal. Les oscillations s'effectuent difficilement et il est arrivé que la grille ne se déplace pas. La grille oscillante a permis de réaliser plus facilement de la mousse car la grille se déplace rapidement. Il présente cependant de nombreux inconvénients. Il n'est pas possible avec ce montage de tester plus d'un seul produit à la fois, ce qui ne permet pas d'effectuer de tests suffisamment nombreux pour avoir une bonne statistique. De plus, le diamètre de la seringue est trop important pour pouvoir visualiser la mousse dans son ensemble. Nous ne pouvons voir à l'image que les bulles proches de la paroi sans avoir d'information sur l'évolution de la mousse en volume.

Les trois dispositifs testés nécessiteraient donc des améliorations pour être utilisables en situation de microgravité dans la Station Spatiale Internationale. Les difficultés techniques rencontrées au cours de ces différentes campagnes de vols paraboliques rendent donc l'exploitation des résultats difficile.

Nous avons tout de même pu remarquer de manière qualitative des comportements étonnants donnant des pistes pour de futures études. Les observations les plus concluantes ont été réalisées avec le système des pistons qui apportait une visualisation excellente du contenu des cellules. Premièrement, il nous a été possible de réaliser des mousses trop instables sur Terre pour exister et demeurant stables le

temps de la période de microgravité (figure III.2.33(a)). Le temps de microgravité était cependant trop court pour pouvoir suivre l'évolution complète de la mousse. Deuxièmement, toutes les mousses réalisées n'avaient pas la fraction liquide prévue initialement. Le rapport liquide/gaz était généralement autour de 50/50, même si la quantité de liquide était au départ fixée à 20 % du volume total du système (figure III.2.33(b)), et il n'a souvent pas été possible d'incorporer plus de 50 % de gaz. Nous sommes donc dans la grande majorité des cas en présence d'un liquide bulleux plutôt que d'une mousse. Nous n'avons pas observé de mousses sèches devenues plus stables que sur Terre mais des mousses humides très stables. Une dernière observation concerne les échantillons avec un anti-moussant : celui-ci s'est avéré inefficace en situation de microgravité.

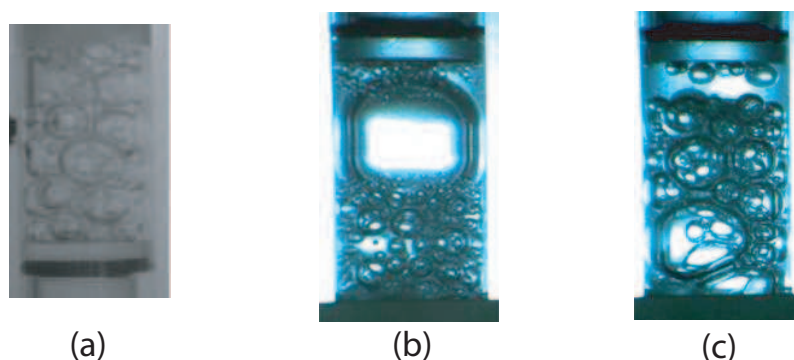


Figure III.2.33 – (a) Mousse réalisée avec de l'eau pure sans tensioactif lors de la 46ème campagne de l'ESA en décembre 2007. (b) Exemple de mousse souvent observée : la fraction liquide est souvent proche de 50% (photo : Mars 2008). (c) Le suivi de la déstabilisation des mousses et des ruptures de films peut être possible (photo : Mars 2008).

Dans les quelques cas où nous arrivions à former une mousse (ou plutôt un liquide bulleux), nous avons pu constater que le suivi de la déstabilisation des bulles peut être possible (figure III.2.33c), sous réserve d'avoir un système optique suffisamment bon (éclairage, résolution), une bonne méthode d'analyse d'image et un temps de microgravité plus long. Dans tous les cas, les images observées laissent à penser que la taille des cellules des pistons est bien adaptée à cette étude et qu'un nouveau dispositif palliant aux inconvénients et utilisant les avantages de ce montage peut être réalisé.

4 Expérience dans la Station Spatiale Internationale

En parallèle à ces essais, il s'est créé une opportunité pour réaliser une première série d'expériences préliminaires dans la Station Spatiale Internationale (ISS) lors

de la mission OasISS, afin de bénéficier d'un temps de micropesanteur plus long. Les contraintes de ce type d'entreprise sont nombreuses. Le but, comme pour les expériences réalisées lors des campagnes ESA et CNES, est de fabriquer des mousses à partir de solutions moussant mal sur Terre, d'étudier leur déstabilisation au cours du temps et de tester par la même occasion un nouveau montage expérimental répondant aux contraintes posées par ce genre d'expériences en situation extrême. Comme pour les vols paraboliques, l'expérience a été créée, montée et testée au GRASP à Liège et la préparation des solutions réparties entre les différents acteurs du projet. A Rennes, nous nous sommes occupés en partenariat avec l'INRA des solutions de protéines.

L'enjeu va au-delà de l'aspect purement fondamental puisqu'il concerne directement la Station Spatiale en elle-même : des liquides utilisés dans la station ne moussant pas sur Terre pourraient-ils mousser en apesanteur lors d'agitations intempestives ? Si tel est le cas et si la mousse est trop lente à se détruire (voire ne se détruit pas), cela pourrait poser des problèmes d'une grande importance pour le stockage et la circulation de liquides à l'intérieur de la station.

Tout d'abord, il est nécessaire de simplifier le système de moussage et de disposer d'un matériel de prise de vue simple, de petite taille et dont certains éléments pourraient se trouver déjà à bord de la station. Par ailleurs, pour des raisons de sécurité, il est nécessaire d'éviter le plus possible la manipulation de liquides, assez hasardeuse lorsque la gravité est quasiment nulle. Les échantillons devront donc être préparés sur Terre dans des contenants scellés. Les expériences sont faites par un astronaute de l'ESA (Franck de Winne), il faut donc mettre en place un protocole systématique pour l'étude de nos systèmes.

Un nouveau dispositif a donc été réalisé au GRASP de l'Université de Liège. Il s'agit de cellules hermétiques contenant la solution et le gaz ainsi qu'une bille en céramique servant à fractionner les bulles de gaz. La fabrication de la mousse s'effectue en secouant à la main l'ensemble, la bille cisailant alors très fort le liquide et le gaz (figure III.2.34). La taille des cellules est similaire à celle des pistons utilisés en vols paraboliques, et la bille remplace la constriction de ce dernier montage.

De manière à s'assurer de son efficacité, ce dispositif a été testé au cours d'une autre campagne de vols paraboliques. Chacun des dispositifs (conçus et testés par l'entreprise Verhaert Space) comprend en tout douze cellules et sera secoué vigoureusement (petite amplitude et fréquence élevée) pendant 5 s avant d'être placé devant une caméra. Une lumière diffuse fixée à l'arrière de celles-ci permet une

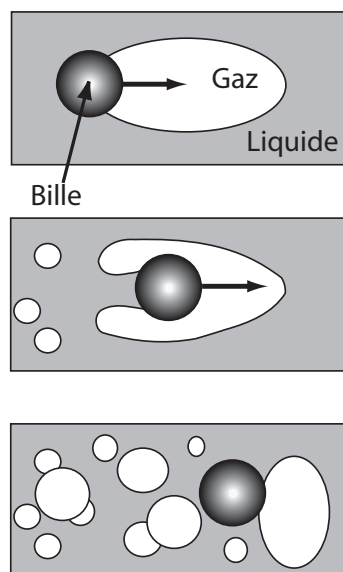


Figure III.2.34 – Principe de la méthode utilisée pour fabriquer de la mousse. Une cellule contenant du liquide, du gaz et une bille (diamètre 11 mm) est secouée. La bille cisaille les deux fluides et les fractionne pour créer de la mousse.

visualisation correcte de leur contenu.

La place dans la station spatiale et dans la navette de transport étant très limitée pour nos expériences, cinq plaquettes de douze cellules ont été emportées, soit soixante échantillons. Le choix des solutions à tester s'est fait en concertation avec les différents acteurs du projet en tenant compte des observations réalisées lors des premières campagnes de vols paraboliques de fin 2007 et début 2008. De nombreux produits déjà testés sont d'ailleurs sur la liste. A Rennes, en collaboration avec l'INRA, nous avons préparé trois solutions de protéines : caséine β , lactoglobuline β et lysozyme. Une attention toute particulière a été portée sur la préparation des échantillons qui ont servi à remplir les cellules. En effet, six mois de délai ont été prévus entre le remplissage des cellules et le départ de la navette partant du centre spatial de Baïkonour au Kazakhstan. Il a donc fallu s'assurer au maximum de la stabilité des produits qui n'ont été testés que plusieurs mois après leur préparation. Ainsi, la préparation effectuée à l'INRA de Rennes s'est faite sous hotte stérile en utilisant un tampon de bis-tris propane (pH = 7) qui limite la dégradation des protéines. Le remplissage définitif des différentes cellules a été effectué à Liège. Un double de ces dispositifs reste sur Terre en tant qu'échantillon témoin. Nous bénéficions ainsi d'une référence nous permettant de comparer les échantillons secoués sous gravité normale (1g) et en impesanteur.

Dans l'ISS, le dispositif expérimental comprend une caméra placée devant le système étudié, celui-ci étant éclairé par l'arrière (figure III.2.35). Le protocole mis en place est le suivant : l'échantillon est secoué 5 s vigoureusement (fréquence élevée

et amplitude faible) puis placé face à l'écran. Immédiatement après le moussage, l'enregistrement est déclenché. La vitesse d'enregistrement est de 10 à 25 images par seconde pendant les deux premières minutes et réduite à 2 images par minute ensuite. Différentes observations sur la qualité de la mousse peuvent être notées et, lorsque la mousse est détruite ou bien après une heure d'évolution, l'enregistrement est arrêté. Toute l'analyse sera effectuée sur Terre à la réception des données ; les échantillons quant à eux ne sont pas redescendus pas avec la navette.



Figure III.2.35 – L'astronaute Franck de Winne et l'expérience sur la stabilité des mousses. Crédit photo : ESA/NASA.

Franck de Winne est revenu sur Terre en décembre 2009. Les données nous sont parvenues au cours de l'été 2010, après traitement informatique. Une analyse détaillée reste à faire mais plusieurs phénomènes ont été constatés. Comme lors des vols paraboliques, la mousse ne se forme pas pour tous les produits et concentrations testées. Lorsqu'elle est présente elle demeure pendant toute la durée des expériences (durant environ 30 min) sans coalescence. Les mousses formées sont très humides quelle que soit la quantité de liquide mise dans la cellule au départ. La figure III.2.36 montre un exemple typique de ce qui a pu être observé pour une série d'échantillons.

La formation de mousse n'est pas systématique comme nous pouvons le voir sur les photographies. Différentes quantités de liquide ont été placées à l'intérieur des cellules mais les mousses créées n'ont pas une fraction liquide correspondant à ce qui était désiré. Il y a spontanément formation d'une poche de gaz à l'intérieur d'une mousse qui ressemble alors plus à un liquide bulleux. Sans drainage tout se passe comme si les bulles avaient tendance à rester très éloignées les unes des autres. Ce comportement inattendu est extrêmement intéressant et des analyses plus détaillées



Figure III.2.36 – Exemple d'échantillons testés dans la Station Spatiale Internationale. Certains produits ne moussent pas et l'on peut constater que lorsque de la mousse se forme la fraction liquide est élevée. Crédit photo : ESA/NASA.

apporteront sans doute des précisions supplémentaires.

Bibliographie

- [1] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer, and A. Saint-Jalmes. *Les mousses, structure et dynamique*. Belin, Paris, 2010.
- [2] A. Saint-Jalmes. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. *Soft Matter*, 2 :836–849, 2006.
- [3] M. Durand. *Contributions théorique et expérimentale à l’étude du drainage d’une mousse aqueuse*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2002.
- [4] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19 :35–50, 1961.
- [5] C. Wagner. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (ostwald-reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65 :581–591, 1961.
- [6] W.W. Mullins. The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening. *J. Appl. Phys.*, 59 :1341, 1986.
- [7] W.W. Mullins. Estimation of the geometrical rate constant in idealized three dimensional grain growth. *Acta. Metall.*, 37 :2979, 1989.
- [8] S. Jurine, S. Cox, and F. Graner. Dry three-dimensional bubbles : growth-rate, scaling state and correlations. *Coll. Surf. A*, 263 :18, 2005.
- [9] J. Lambert, I. Cantat, R. Delannay, A. Renault, F. Graner, J.A. Glazier, I. Veretennikov, and P. Cloetens. Extraction of relevant physical parameters from 3d images of foams obtained by x-ray tomography. *Coll. Surf. A*, 263 :295, 2005.
- [10] J. Lambert, I. Cantat, R. Delannay, R. Mokso, P. Cloetens, J.A. Glazier, and F. Graner. Experimental growth law for bubbles in a moderately “wet” 3d liquid foam. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :058304, 2007.
- [11] S. Hilgenfeldt, S.A. Koehler, and H.A. Stone. Dynamics of coarsening foams : Accelerated and self-limiting drainage. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4704, 2001.
- [12] S.J. Cox, D. Weaire, S. Hutzler, J. Murphy, R. Phelan, and G. Verbist. Applications and generalizations of the foam drainage equation. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 456 :2441, 2000.

- [13] I.I. Gol'dfarb, K.B. Khan, and I.R. Shreiber. Liquid flow in foams. *Fluid Dyn.*, 23 :244, 1988.
- [14] G. Verbist and D. Weaire. A soluble model for foam drainage. *Europhys. Lett.*, 26 :631, 1994.
- [15] G. Verbist, D. Weaire, and A. Kraynik. The foam drainage equation. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :3715, 1996.
- [16] D. Weaire, S. Hutzler, G. Verbist, and E. Peters. A review of foam drainage. *Adv. Chem. Phys.*, 102 :315, 1997.
- [17] A. Bhakta and E. Ruckenstein. Decay of standing foams : drainage, coalescence and collapse. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 70 :1, 1997.
- [18] S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H.A. Stone. A generalized view of foam drainage : Experiment and theory. *Langmuir*, 16 :6327, 2000.
- [19] S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H.A. Stone. Liquid flow through aqueous foams : The node-dominated foam drainage equation. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4232, 1999.
- [20] R.A. Leonard and R. Lemlich. A study of interstitial liquid flow in foam. part i. theoretical model and application to foam fractionation. *A.I.Ch. E. Journal*, 11 :18, 1965.
- [21] H.A. Stone, S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and M. Durand. Perspectives on foam drainage and the influence of interfacial rheology. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :S283, 2003.
- [22] S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, E.R. Weeks, and H.A Stone. Drainage of single plateau borders : Direct observation of rigid and mobile interfaces. *Phys. Rev. E*, 66 :040601(R), 2002.
- [23] P. Marmottant and F. Graner. An elastic, plastic, viscous model for slow shear of a liquid foam. *Eur. Phys. J. E*, 23 :337–347, 2007.
- [24] P. Saramito. A new constitutive equation for elastoviscoplastic fluid flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 145 :1–14, 2007.
- [25] S. Benito, C.-H. Bruneau, T. Colin, C. Gay, and F. Molino. An elasto-viscoplastic model for immortal foams or emulsions. *Eur. Phys. J. E*, 25 :225–251, 2008.
- [26] R. Höhler and S. Cohen-Addad. Rheology of liquid foam. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17 :R1041, 2005.
- [27] S. Marze, R. M. Guillermic, and A. Saint-Jalmes. Oscillatory rheology of aqueous foams : surfactant, liquid fraction, experimental protocol and aging effects. *Soft Matter*, 5 :1937–1946, 2009.

- [28] S. Marze, D. Langevin, and A. Saint-Jalmes. Aqueous foam slip and shear regimes determined by rheometry and multiple light scattering. *Journal of Rheology*, 52 :1091–1111, 2008.
- [29] F. Rouyer, S. Cohen-Addad, M. Vignes-Adler, and R. Höhler. Dynamics of yielding observed in a three-dimensional aqueous dry foam. *Phys. Rev. E*, 67 :021405, 2003.
- [30] D.A. Reinelt and A.M. Kraynik. Simple shearing flow of dry soap foams with tetrahedrally close-packed structure. *Journal of Rheology*, 44 :453–471, 2000.
- [31] B.S. Gardiner, B.Z. Dlugogorski, and G.J. Jameson. The steady shear of three-dimensional wet polydisperse foams. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 92 :151–166, 2000.
- [32] B. Dollet, F. Elias, C. Quilliet, C. Raufaste, M. Aubouy, and F. Graner. Two-dimensional flow of foam around an obstacle : Force measurements. *Phys. Rev. E*, 71 :031403, 2005.
- [33] B. Dollet, F. Elias, C. Quilliet, A. Huillier, M. Aubouy, and F. Graner. Two-dimensional flows of foam : drag exerted on circular obstacles and dissipation. *Coll. Surf. A*, 263 :101–110, 2005.
- [34] B. Dollet and F. Graner. Two-dimensional flow of foam around a circular obstacle : local measurements of elasticity, plasticity and flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 585 :181–211, 2007.
- [35] I. Cheddadi, P. Saramito, B. Dollet, C. Raufaste, and F. Graner. Understanding and predicting viscous, elastic, plastic flows. *European physical journal E*, (à paraître), 2010.
- [36] John R. de Bruyn. Transient and steady-state drag in foam. *Rheologica Acta*, 44 :150–159, 2004. 10.1007/s00397-004-0391-6.
- [37] I. Cantat and O. Pitois. Stokes experiment in a liquid foam. *Physics of Fluids*, 18 :083302, 2006.
- [38] P.G de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, Paris, 2002.
- [39] J. Benjamins, A. Cagna, and E. H. Lucassen-Reynders. Viscoelastic properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins. *Coll. Surf. A*, 114 :245–254, 1996.
- [40] R. Miller, R. Wüstneck, J. Krägel, and G. Kretzschmar. Dilational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces. *Coll. Surf. A*, 111 :75–118, 1996.
- [41] O.H. Soo-Gun and J.C. Slattery. Disk and biconical interfacial viscometers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 67 :516–525, 1978.

- [42] Y.-C. Ray, H.O. Lee, T.L. Jiang, and T.-S. Jiang. Oscillatory torsional interfacial viscometer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 119 :81–99, 1987.
- [43] H.O. Lee, T.-S. Jiang, and K.S. Avramidis. Measurements of interfacial shear viscoelasticity with an oscillatory torsional viscometer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 146 :90–122, 1991.
- [44] R. Nagarajan, S.I. Chung, and D.T. Wasan. Biconical bob oscillatory interfacial rheometer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204 :53–60, 1998.
- [45] K.J. Mysels, K. Shinoda, and S. Frenkel. *Soap films, studies of their thinning*. Pergamon press, London, 1959.
- [46] A. Scheludko. Thin liquid films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 4 :391–464, 1967.
- [47] O.D. Velev, G.N. Constandinides, D.G. Avraam, A.C. Payatakes, and R.P. Borwankar. Investigation of thin liquid films of small diameters and high capillary pressures by a miniaturized cell. *J. Coll. Int. Sci.*, 175 :68, 1995.
- [48] W. Drenckhan, S.J. Cox, G. Delaney, H. Holste, D. Weaire, and N. Kern. Rheology of ordered foams—on the way to discrete microfluidics. *Coll. Surf. A*, 263 :52–64, 2005.
- [49] D. Weaire and W. Drenckhan. Structure and dynamics of confined foams : A review of recent progress. *Advances in Colloid and Interface Science*, 137 :20–26, 2008.
- [50] A. Saint-Jalmes, M.U. Vera, and D. J. Durian. Uniform foam production by turbulent mixing : new results on free drainage vs. liquid content. *Eur. Phys. J. B*, 12 :67–73, 1999.
- [51] K. Feitosa, S. Marze, A. Saint-Jalmes, and D. J. Durian. Electrical conductivity of dispersions : from dry foams to dilute suspensions. *J. Phys. : Conden. matter*, 17 :6301, 2005.
- [52] S. Marze. *Couplages expérimentaux des propriétés interfaciales et volumiques des mousses aqueuses : les cas de l'imbibition en micropesanteur et de la rhéologie*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2006.
- [53] C.W. Macosko. *Rheology : principles, measurements, and applications*. Wiley-VCH, 1994.
- [54] P. Oswald. *Rhéophysique : Ou comment coule la matière*. Belin, Paris, 2005.
- [55] M.U. Vera, A. Saint-Jalmes, and D.J. Durian. Scattering optics of foam. *Applied Optics*, 40 :4210–4214, 2001.
- [56] D.A. Weitz and D.J. Pine. *Diffusing-wave spectroscopy (in Dynamic Light scattering)*. W. Brown, Oxford University Press, New York, 1993.

- [57] L. Cipelletti and L. Ramos. Slow dynamics in glassy soft matter. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17 :R253, 2005.
- [58] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. Dover Publication Inc., USA, 2000.
- [59] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, and S. Mazoyer. Time-resolved correlation : a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15 :S257, 2003.
- [60] M. Erpelding, A. Amon, and J. Crassous. Diffusive wave spectroscopy applied to the spatially resolved deformation of a solid. *Phys. Rev. E*, 78 :046104, 2008.
- [61] R. Bandyopadhyay, A. S. Gittings, S. S. Suh, P. K. Dixon, and D. J. Durian. Speckle-visibility spectroscopy : A tool to study time-varying dynamics. *Review of Scientific Instruments*, 76 :093110, 2005.
- [62] S. Cohen-Addad and R. Höhler. Bubble dynamics relaxation in aqueous foam probed by multispeckle diffusing-wave spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4700 – 4703, 2001.
- [63] B.P. Binks. Particles as surfactants—similarities and differences. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7 :21–41, 2002.
- [64] A. Cervantes Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B. P. Binks. On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles : link with microscopic surface properties. *Soft Matter*, 4 :1531–1535, 2008.
- [65] S. Tcholakova, N.D. Denkov, and A. Lips. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :1608–1627, 2008.
- [66] A. Salonen, M. In, J. Emile, and A. Saint-Jalmes. Solutions of surfactant oligomers : a model system for tuning foam stability by the surfactant structure. *Soft Matter*, 6 :2271–2281, 2010.
- [67] A. Knaebel, M. Bellour, J.P. Munch, V. Viasnoff, F. Lequeux, and J.L. Harden. Aging behavior of laponite clay particle suspensions. *Europhys. Lett.*, 52 :73, 2000.
- [68] H.Z. Cummins. Liquid, glass, gel : The phases of colloidal laponite. *Journal of Non-Crystalline solids*, 353 :3891, 2007.
- [69] P. Mongondry. *Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs*. PhD thesis, Université du Maine - Le Mans, 2003.
- [70] P. Mongondry, J.-F. Tassin, and T. Nicolai. Revised state diagram of laponite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283 :397–405, 2005.

- [71] D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, G. Wegdam, and J. Meunier. Laponite : What is the difference between a gel and a glass ? *Langmuir*, 15 :7534, 1999.
- [72] D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay, and J. Meunier. Aging of a colloidal “wigner” glass. *Europhys. Lett.*, 45 :52, 1999.
- [73] H. Tanaka, J. Meunier, and D. Bonn. Nonergodic states of charged colloidal suspensions : Repulsive and attractive glasses and gels. *Phys. Rev. E*, 69 :031404, 2004.
- [74] P. Levitz, A. Lecolier, A. Mourchid, A. Delville, and S. Lyonnard. Liquid-solid transition of laponite suspensions at very low ionic strength : Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids. *Europhys. Lett.*, 49 :672, 2000.
- [75] L. Cipelletti and L. Ramos. Slow dynamics in glasses, gels and foams. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7 :228–234, 2002.
- [76] V. Bergeron. Forces and structure in thin liquid soap films. *J. Phys. Cond. Matter*, 11 :R215, 1999.
- [77] C. Stubenrauch and R. von Klitzing. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films - new concepts and perspectives. *J. Phys. Cond. Matter*, 15 :R1197, 2003.
- [78] S. Zhang, Q. Lan, Q. Liu, J. Xu, and D. Sun. Aqueous foams stabilized with particles and nonionic surfactants. *Coll. Surf. A*, 317 :406, 2008.
- [79] N.P. Ashby and B.P. Binks. Pickering emulsions stabilised by laponite clay particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 :5640, 2000.
- [80] S. Marze, A. Saint-Jalmes, and D. Langevin. Protein and surfactant foams : linear rheology and dilatancy effect. *Coll. Surf. A*, 263 :121, 2005.
- [81] A. Saint-Jalmes, Y. Zhang, and D. Langevin. Quantitative description of foam drainage : Transitions with surface mobility. *Eur. Phys. J. E*, 15 :53, 2004.
- [82] G.H. Meeten. Yield stress of structured fluids measured by squeeze flow. *Rheol. Acta*, 39 :399, 2000.
- [83] C.R. Nugent, K.V. Edmond, H.N. Patel, and E.R. Weeks. Colloidal glass transition observed in confinement. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :025702, 2007.
- [84] L.-T. Lee, B. Jean, and A. Menelle. Effect of temperature on the adsorption of poly(n-isopropylacrylamide) at the air-solution interface. *Langmuir*, 15 :3267–3272, 1999.
- [85] B. Jean. *Un polymère thermosensible à l’interface eau-air : interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces*. PhD thesis, Université Paris VI, 2000.
- [86] C. Monteux, R. Mangeret, G. Laibe, E. Freyssingeas, V. Bergeron, and G. Fuller. Shear surface rheology of poly(n-isopropylacrylamide) adsorbed layers at the air-water interface. *Macromolecules*, 39 :3408–3414, 2006.

- [87] J. Zhang and R. Pelton. Poly(n-isopropylacrylamide) at the air/water interface. *Langmuir*, 12 :2611–2612, 1996.
- [88] J. Zhang and R. Pelton. The dynamic behavior of poly(n-isopropylacrylamide) at the air/water interface. *Coll. Surf. A*, 156 :111–122, 1999.
- [89] B. Jean, L.-T. Lee, and B. Cabane. Effects of sodium dodecyl sulfate on the adsorption of poly(n-isopropylacrylamide) at the air-water interface. *Langmuir*, 15 :7585–7590, 1999.
- [90] B. Jean and L.-T. Lee. Effects of sodium dodecyl sulfate on poly(n-isopropylacrylamide) adsorption at the air-water interface above the lower critical solubility temperature. *Colloid Polymer Science*, 280 :689–694, 2002.
- [91] B. Jean and L.-T. Lee. Noninteracting versus interacting poly(n-isopropylacrylamide)-surfactant mixtures at the air-water interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 :5162–5167, 2005.
- [92] L. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid film by a moving plate. *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, 17 :42–54, 1942.
- [93] J. Eastoe and A. Vesperinas. Self-assembly of light-sensitive surfactants. *Soft Matter*, 1 :338–347, 2005.
- [94] M. Sollogoub, S. Guieu, M. Geoffroy, A. Yamada, A. Estévez-Torres, K. Yoshikawa, and D. Baigl. Photocontrol of single-chain dna conformation in cell-mimicking microcompartments. *ChemBioChem*, 9 :1201–1206, 2008.
- [95] A.-L.M. Le Ny and C.T Lee. Photoreversible dna condensation using light-responsive surfactants. *Journal of the American Chemical Society*, 128 :6400–6408, 2006.
- [96] A. Estévez-Torres, C. Crozatier, A. Diguët, T. Hara, H. Saito, K. Yoshikawa, and D. Baigl. Sequence-independent and reversible photocontrol of transcription/expression systems using a photosensitive nucleic acid binder. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 106 :12219–12223, 2009.
- [97] C.T. Lee, K.A. Smith, and T.A. Hatton. Photoreversible viscosity changes and gelation in mixtures of hydrophobically modified polyelectrolytes and photosensitive surfactants. *Macromolecules*, 37 :5397–5405, 2004.
- [98] B.A. Ciccirelli, T.A. Hatton, and K.A. Smith. Dynamic surface tension behavior in a photoresponsive surfactant system. *Langmuir*, 23 :4753–4764, 2007.
- [99] N.O. Young, J.S. Goldstein, and M.J. Block. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient. *Journal of Fluid Mechanics*, 6 :350–356, 1959.
- [100] O.D. Velev, B.G. Prevo, and K.H. Bhatt. On-chip manipulation of free droplets. *Nature*, 426 :515–516, 2003.

- [101] S. Daniel, M.K. Chaudhury, and J.C. Chen. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface. *Science*, 291 :633–636, 2001.
- [102] Y. Ito, M. Heydari, A. Hashimoto, T. Konno, A. Hirasawa, S. Hori, K. Kurita, and A. Nakajima. The movement of a water droplet on a gradient surface prepared by photodegradation. *Langmuir*, 23 :1845–1850, 2007.
- [103] A.M. Cazabat, F. Heslot, S.M. Troian, and P. Carles. Fingering instability of thin spreading films driven by temperature gradients. *Nature*, 346 :824–826, 1990.
- [104] J. B. Brzoska, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Motions of droplets on hydrophobic model surfaces induced by thermal gradients. *Langmuir*, 9 :2220–2224, 1993.
- [105] A.D. Gopal and D.J. Durian. Relaxing in foam. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :188303, 2003.
- [106] A.J. Liu, S. Ramaswamy, T.G. Mason, H. Gang, and D.A. Weitz. Anomalous viscous loss in emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :3017–3020, 1996.
- [107] H.M. Wyss, K. Miyazaki, J. Mattsson, Z. Hu, D.R. Reichman, and D.A. Weitz. Strain-rate frequency superposition : A rheological probe of structural relaxation in soft materials. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :238303, 2007.
- [108] K. Miyazaki, H.M. Wyss, D.A. Weitz, and D.R. Reichman. Nonlinear viscoelasticity of metastable complex fluids. *Europhysics Lett.*, 75 :915, 2006.
- [109] A.D. Gopal and D.J. Durian. Nonlinear bubble dynamics in a slowly driven foam. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2610–2613, 1995.
- [110] A.D. Gopal and D.J. Durian. Shear-induced melting of an aqueous foam. *Journal of Colloid and Interface Science*, 213 :169–178, 1999.
- [111] M. Reiner. The Deborah number. *Physics Today*, 17 :62–62, 1964.
- [112] R. Krishnaswamy, S. Majumdar, and A. K. Sood. Nonlinear viscoelasticity of sorbitan tristearate monolayers at liquid/gas interface. *Langmuir*, 23 :12951–12958, 2007.
- [113] N. Mujica and S. Fauve. Sound velocity and absorption in a coarsening foam. *Phys. Rev. E*, 66 :021404, 2002.
- [114] A.B. Wood. *A Textbook of Sound*. Bell and Sons, London, 1944.
- [115] K.F. Herzfeld. Propagation of sound in suspensions. *Philosophical Magazine*, 9 :752–768, 1930.
- [116] D.J. Durian, D.A. Weitz, and D. Pine. Scaling behavior in shaving cream. *Phys. Rev. A*, 44 :R7902–R7905, 1991.
- [117] M. Minnaert. On musical air-bubbles and the sounds of running water. *Philosophical Magazine*, 16 :235–248, 1933.

- [118] T.G. Leighton. *The Acoustic Bubble*. Academic, London, 1997.
- [119] M. Devaud, T. Hocquet, J.-C. Bacri, and V. Leroy. The minnaert bubble : an acoustic approach. *European Journal of Physics*, 29 :1263, 2008.
- [120] K.W. Commander and A. Prosperetti. Linear pressure waves in bubbly liquids : Comparison between theory and experiments. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 85 :732–746, 1989.
- [121] V. Leroy. Discussions.
- [122] V. Leroy. Probing foams with ultrasound. In *Eufoam 2010 conference (Borovets, Bulgaria)*, 2010.
- [123] P.A. Hwang and W.J. Teague. Low-frequency resonant scattering of bubble clouds. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 17 :847–853, 2000.
- [124] D.J. Durian, D.A. Weitz, and D.J. Pine. Multiple light-scattering probes of foam structure and dynamics. *Science*, 252 :686–688, 1991.
- [125] P. Hébraud, F. Lequeux, J.P. Munch, and D.J. Pine. Yielding and rearrangements in disordered emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4657–4660, 1997.
- [126] W. Leutz and G. Maret. Ultrasonic modulation of multiply scattered light. *Physica B : Condensed Matter*, 204 :14–19, 1995.
- [127] D.J. Pine, D.A. Weitz, J.X. Zhu, and E. Herbolzheimer. Diffusing-wave spectroscopy : dynamic light scattering in the multiple scattering limit. *J. Phys. France*, 51 :2101–2127, 1990.
- [128] W. Brown. *Dynamic light scattering : the method and some applications*. Oxford University Press, USA, 1993.
- [129] D. Bicout, E. Akkermans, and R. Maynard. Dynamical correlations for multiple light scattering in laminar flow. *Journal de Physique I*, 1 :471–491, 1991.
- [130] D. Bicout and R. Maynard. Diffusing wave spectroscopy in inhomogeneous flows. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 199 :387–411, 1993.
- [131] X-L. Wu, D.J. Pine, P.M. Chaikin, J.S. Huang, and D.A. Weitz. Diffusing-wave spectroscopy in a shear flow. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7 :15–20, 1990.
- [132] D. Bicout and G. Maret. Multiple light scattering in taylor-couette flow. *Physica A*, 210 :87–112, 1994.
- [133] J.X. Zhu, D.J. Pine, and D.A. Weitz. Internal reflection of diffusive light in random media. *Phys. Rev. A*, 44 :3948–3959, 1991.
- [134] G. Katgert, M.E. Möbius, and M. van Hecke. Rate dependence and role of disorder in linearly sheared two-dimensional foams. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :058301, 2008.

- [135] N.D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthpadmanabhan, and A. Lips. The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology. *Soft Matter*, 5 :3389–3408, 2009.
- [136] D.A. Sessoms, H. Bissig, A. Duri, L. Cipelletti, and V. Trappe. Unexpected spatial distribution of bubble rearrangements in coarsening foams. *Soft Matter*, 6 :3030–3037, 2010.
- [137] A. Duri, D. A. Sessoms, V. Trappe, and L. Cipelletti. Resolving long-range spatial correlations in jammed colloidal systems using photon correlation imaging. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :085702, 2009.
- [138] A. Saint-Jalmes, S. Marze, M. Safouane, and D. Langevin. Foam experiments in parabolic flights : Development of an iss facility and capillary drainage experiments. *Microgravity Science and Technology*, 18 :22–30, 2006.
- [139] A. Saint-Jalmes, S. Marze, M. Safouane, D. Langevin, S. Cox, and D. Weaire. Experiments and simulations of liquid imbibition in aqueous foams under microgravity. *Microgravity Science and Technology*, 18 :108–111, 2006.
- [140] H. Caps, H. Decauwer, M.-L. Chevalier, G. Soyeux, M. Ausloos, and N. Vandewalle. Foam imbibition in microgravity, an experimental study. *Eur. Phys. J. B*, 33 :115–119, 2003.
- [141] S.J. Cox and G. Verbist. Liquid flow in foams under microgravity. *Microgravity Sci. Technol.*, 14 :45, 2003.

Publications et Communications

Articles dans une revue avec comité de lecture

Guillermic R.-M., Salonen A., Emile J., Saint-Jalmes A. “Surfactant foams doped with laponite : unusual behaviors induced by aging and confinement.” *Soft Matter*, 5, 4975 (2009)

Diguet A., Guillermic R.-M., Magome N., Saint-Jalmes A., Chen Y., Yoshikawa K., Baigl D. “Droplet manipulation by chromocapillary effects.” *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 9281 (2009)

Marze S., Guillermic R.-M., Saint-Jalmes A. “Oscillatory rheometry of aqueous foams : surfactant, liquid fraction, aging and protocol effects.” *Soft Matter*, 5, 1937 (2009)

Erpelding M., Guillermic R.-M., Dollet B., Saint-Jalmes A., Crassous J. “Investigating acoustic-induced deformations in a foam using multiple light scattering.” *Physical Review E*, 82 (2010)

Articles en préparation

Guillermic R.-M., Saint-Jalmes A. “Thermoresponsive 2D viscoelasticity.”

Guillermic R.-M. *et al.* “Sound speed and attenuation in aqueous foams.”

Communications orales et posters

Guillermic R.-M., Saint-Jalmes A. “Towards new types of foams and responsive materials.” (Poster) *Liquids 2008*, (Lund), Suède (2008)

Guillermic R.-M., Marze S., Saint-Jalmes A. “Non-linear viscoelasticity and slip regimes of concentrated dispersed systems.” (Poster) Liquids 2008, (Lund), Suède (2008)

Guillermic R.-M., Saint-Jalmes A. “Towards new type of foams and responsive materials.” (Oral) EUFOAM 2008, (Noordwijk), Pays-Bas (2008)

Delon G., Caps H., Pitois O., Guillermic R.-M., Cantat I., Dollet B., Saint-Jalmes A., Langevin D. “Various Foam and Bubbly Liquid Stability in Microgravity.” (Oral par G. Delon) EUFOAM 2008, (Noordwijk), Pays-Bas (2008)

Guillermic R.-M., Emile J., Saint-Jalmes A. “New type of foams : toward responsive materials?” GdR Mousse, (Dourdan), France (2008)

Guillermic R.-M., Salonen A., Saint-Jalmes A. “Au-delà des mousses usuelles : approche physico-chimique et multi-échelles.” 4èmes Rencontres de Biologie-Physique du Grand Ouest, (Ile de Berder), France (2009)

Guillermic R.-M., Erpelding M., Ben Salem I., Dollet B., Crassous J., Saint-Jalmes A. “New experimental results on foam acoustics.” (Poster) ISMC 2010, (Grenade), Espagne (2010)

Saint-Jalmes A., Guillermic R.-M., Salonen A. “Foaming complex fluids and doping with responsive molecules : a route to new types of foams.” (Poster) ISMC 2010, (Grenade), Espagne (2010)

Guillermic R.-M., Saint-Jalmes A. “Thermo-Responsive Interfaces, Films and Foams.” (Poster) EUFOAM 2010, (Borovets), Bulgarie (2010) - Best Poster Award

Guillermic R.-M., Erpelding M., Ben Salem I., Dollet B., Crassous J., Saint-Jalmes A. “New Experimental Results on Foam Acoustics.” (Oral) EUFOAM 2010, (Borovets), Bulgarie (2010)

Saint-Jalmes A., Diguët A., Guillermic R.-M., Baigl D., Chen Y., Magome N., Yoshikawa K. “Photo-manipulation of a liquid droplet by chromocapillary effect.” (Oral par A. Saint-Jalmes) APS March meeting 2010, (Portland), USA (2010)

Salonen A., Rio E., Drenckhan W., Langevin D., Emile J., Guillermic R.-M., Saint-Jalmes A. “Optimizing the use of complex fluids in foams : a route to outstanding stability.” (Oral par A. Salonen) Food Colloids 2010, (Grenade),

Espagne (2010)